I.

Über die Einwirkung von Pyridin auf 1,5 Dichlor, 2,4 Dinitrobenzol.

II.

Über den Einfluss von Methylgruppen auf die Nüance zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Triphenylmethanabkömmlinge.

INAUGURAL-DISSERTATION

verfasst und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

zur

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

vorgelegt am 12. Oktober 1905 von

Julius Rothschild

aus Schaafheim.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG

FELIX FREUDENBERGER, BUCHHANDLUNG.

1906.

Meiner Mutter

und dem

Andenken meines Vaters

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des

Herrn Dr. F. Reitzenstein

im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

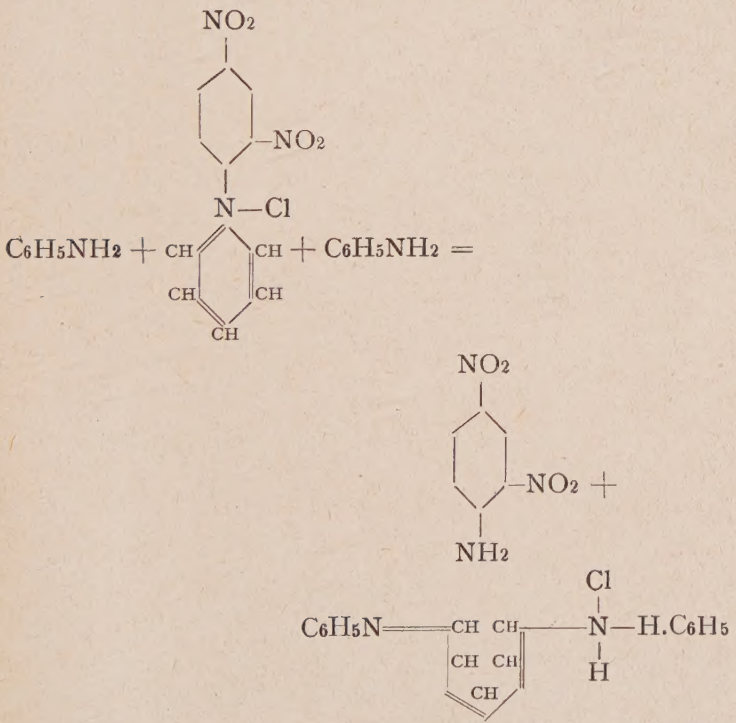
Diesem meinem hochverehrten Herrn Lehrer spreche ich für die Bemühungen und Ratschläge bei der Ausführung nachstehender Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0179

I.

Die Untersuchung von *Zincke* und seinen Schülern[1]) haben den Vorgang der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf primäre Amine im Sinne nachstehender Gleichung in einwandfreier Weise geklärt:

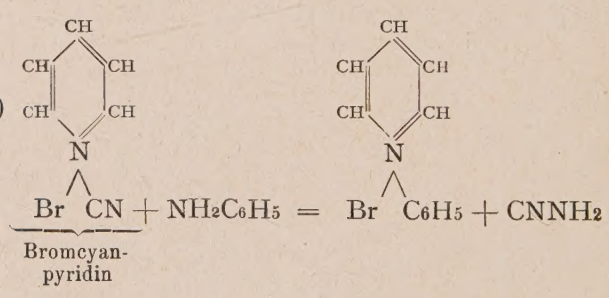


[1]) *Gail:* Diss., Marburg 1899. – *Zincke*: Ann. 330, 313. 333, 296

Es findet hienach eine doppelte Aufspaltung des Pyridinringes statt und das Kohlenstoffgerüst des Pyridins „C_5H_5“ dient zur Verknüpfung zweier Aminmoleküle. Das Stickstoffatom des Pyridinkernes bildet mit dem Dinitrophenylrest Dinitranilin. Die salzsauren Salze sind nach *Zincke*[1]) als Derivate der tautomeren Formen des Glutakonsäurealdehyds aufzufassen:

$$Ar.N{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH{-}NH.ArHCl\ ^{*)}.$$

Verschieden von der Auffassung *Zincke*'s über den Mechanismus der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Amine war die von *König*[2]) vertretene. Dieser Forscher erhielt bei der Einwirkung von Bromcyan, Pyridin und Anilin dasselbe Dianilid $C_{17}H_{17}N_2Cl$, welches *Zincke* aus Dinitrophenylpyridinchlorid und Anilin gewonnen hatte. Während bei der *Zincke*'schen Reaktion als Nebenprodukt Dinitranilin entsteht, ergibt sich bei derjenigen von *König* Cyanamid. *König* interpretiert den Vorgang in folgender Weise:

a) 

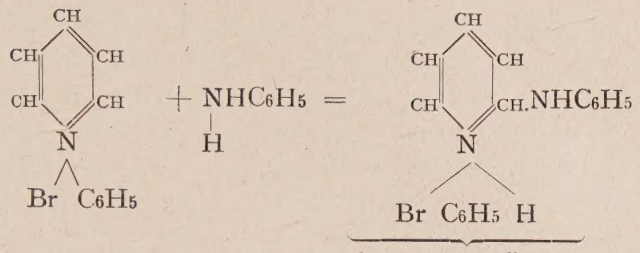
---

[1]) *Zincke*: Ann. 333, 313.

[2]) *König*: Journ. f. pr. Ch. **69.** 105. **70.** 19.

*) Anmerk. Die nahen Beziehungen des salzsauren Dimethyldianilids zum salzsauren Dianilid machen es nach *Walter Wurker* (Diss. 1905, Marburg, pag. 15) wahrscheinlich, dass die Salzsäure am doppelt gebundenen Stickstoffatom sitzt.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}N\\Cl\end{matrix}=CH-CH=CH=CH=CH-N<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}$$

b) 

bromwasserstoffsaures
Salz des Dianilids.

König vertritt die Ansicht, dass das Stickstoffatom der Amidogruppe des Cyanamids aus einem Molekül Anilin herstamme, während *Zincke* im Pyridin die Quelle des Stickstoffatoms der Amidogruppe im Dinitranilin erblickt.

Ich habe versucht, ob sich die *Zincke*'sche Reaktion auch so ausführen lässt wie die von *König*, nämlich bei direkter Verwendung von Pyridin, Chlorbinitrobenzol und Amin — also unter Umgehung der Darstellung von Dinitrophenylpyridinchlorid —, um so die entsprechenden salzsauren Salze zu gewinnen.

Reitzenstein[1]) stellte schon mit dem Benzidin vor längerer Zeit einen derartigen Versuch an. Es gelangten molekulare Mengen von Pyridin, Chlorbinitrobenzol und Benzidin zur Wirkung und als Reaktionsprodukt wurde das 2,4 Dinitrophenylbenzidin von *Willgerodt*[2]) erkannt. Er fand nur, dass das Pyridin hier nicht in Wirksamkeit tritt, wenigstens nicht im Sinne der Bildung eines Dinitrophenylpyridinchlorids; sondern dass es zur Bindung eines Teiles des bei der Reaktion entstandenen Chlorwasserstoffes dient. Es entstand die rote Verbindung, die identisch ist mit dem 2,4 Dinitrophenylbenzidin

$$NH_2C_6H_4.C_6H_4NH.C_6H_3(NO_2),$$

das *Willgerodt*[2]) aus Benzidin und Chlorbinitrobenzol erhielt.

[1]) *Reitzenstein*: Journ. f. pr. Ch **68**, 261.

[2]) *Willgerodt*: Ber. 9; 981.

Nun verwandte ich bei dem Versuch mit Anilin wie auch Benzidin einen beträchtlichen Überschuss von Pyridin, und es zeigte sich, dass die Reaktion, wenn auch nur zu einem Teile im *Zincke*'schen Sinne verlief. Es bildet sich tatsächlich das Dianilid resp. das Dibenzidid und selbstverständlich dann auch Dinitranilin. Daneben entstand als Hauptprodukt eine Anilinverbindung, die mit dem von *Willgerodt*[1]) gefundenen Reaktionsprodukt aus Anilin und Chlorbinitrobenzol, nämlich dem Körper

$$C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)_2$$

vollständig übereinstimmt.

Versuche Anilin, Pyridin und Chlorbinitrobenzol (molekulare Mengen) längere Zeit zu erhitzen, oder zur Lösung von Benzidin in überschüssigem Pyridin festes Chlorbinitrobenzol zu geben und den entstandenen Brei längere Zeit mit Alkohol zu kochen, führten direkt zur *Willgerodt*'schen Anilin- resp. Benzidinverbindung.

Reitzenstein[2]) beschrieb kurz das Einwirkungsprodukt von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidin, das salzsaure Salz $C_{29}H_{27}N_4Cl$ und stellte die weitere Bearbeitung in Aussicht. Diese Reaktion wiederholte ich und untersuchte die Einwirkungsprodukte, sowie verschiedene weitere Benzidinderivate genauer. Zu diesem Zweck unterzog ich einige weitere Benzidinderivate der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid, nämlich Benzidinmonosulfosäure, Benzidinmetadisulfosäure[3]).

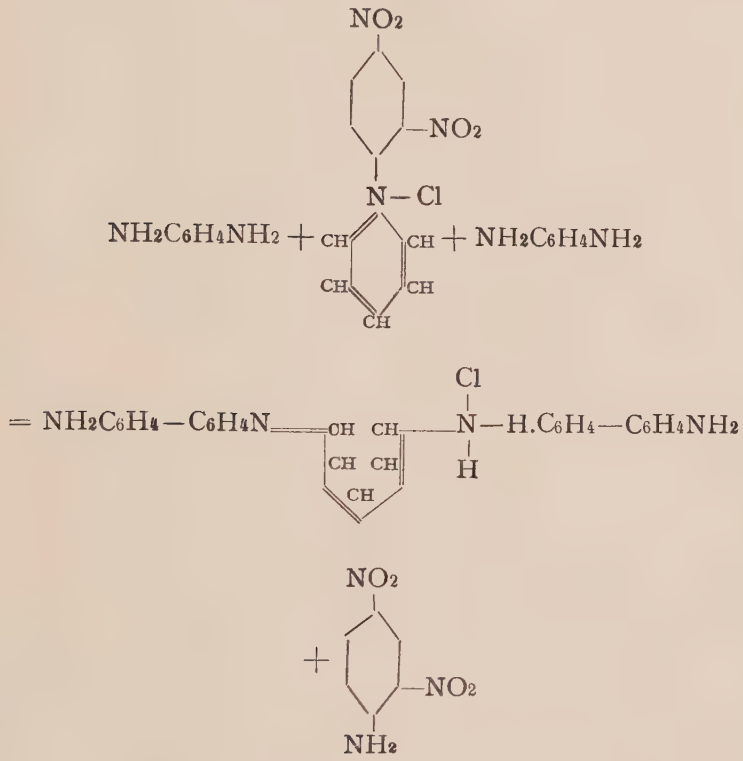
---

[1]) *Willgerodt:* Ber. 9; 981.

[2]) *Reitzenstein:* Journ. f. pr. Ch. **68**, 261.

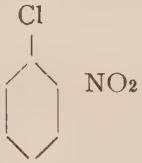
[3]) Der verehrl. Direktion der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Comp. in Elberfeld spreche ich an dieser Stelle für die gütige Überlassung der Präparate meinen verbindlichsten Dank aus.

Unter Zugrundlegung der *Zincke*'schen Deutung ergibt sich für Benzidin folgendes Formelbild:



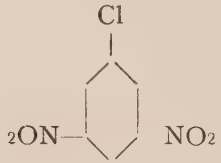
Wie schon *Zincke* zeigte, reagieren auch sekundäre aromatische Amine mit Dinitrophenylpyridinchlovid; aber er erwähnt, dass die damit erhaltenen Verbindungen mit den bis jetzt gefundenen Tatsachen nicht ganz in Einklang zu bringen seien. Ich führte die Reaktion mit Pyrrol aus; dabei resultiert als Kondensationsprodukt ein intensiv schwarz gefärbtes salzsaures Salz neben Dinitranilin. Aber das salzsaure Salz, stimmt, wie im zweiten Teil gezeigt wird, ebenfalls nicht ganz mit dem aufgestellten Schema überein.

Die Neigung des Chlorbinitrobenzols, das Pyridin in so eigenartiger Weise zum Dinitrophenylpyridinchlorid zu addieren, beruht in der Stellung des Halogenatoms zu den Nitrogruppen, beziehungsweise der letzteren unter sich. Ich versuchte, ob die Orthonachbarschaft eines Halogenatoms und einer Nitrogruppe allein zur Bildung einer derartigen Pyridinverbindung genüge. 1 Chlor 2 Nitrobenzol



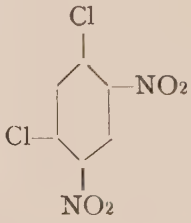
reagiert nicht mit Pyridin.

Die symmetrisch gebaute Verbindung



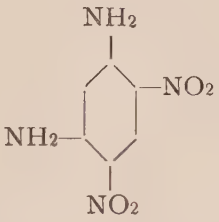
ist ebenfalls nicht befähigt, mit Pyridin in Reaktion zu treten.

Von besonderem Interesse erschien die Verbindung 1,5 Chlor 2,4 Dinitrobenzol [1])

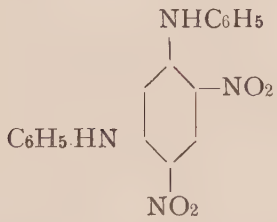


[1]) Das 1,5 Dichlor 2,4 Dinitrobenzol wurde mir von der verehrl. Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen gütigst überlassen, wofür ich an dieser Stelle meinen besten Dank abstatte.

Es liegt eine Beobachtung von *Nietzki*[1]) über diesen Körper vor. Er untersuchte die Einwirkung von Ammoniak und auch Anilin auf diese Verbindung und fand, dass die beiden Chloratome sich verhältnismässig recht leicht gegen die „NH_2“, resp. „NHC_6H_5“ Gruppe austauschen lassen. Im ersten Falle bekam er ein Dinitrophenylendiamin von der Struktur



im zweiten ein Anilinprodukt von der Zusammensetzung:



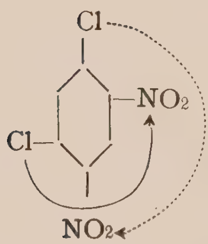
In der Verbindung 1,5 Chlor 2,4 Dinitrobenzol ist das in 1 Chlor 2,4 Dinitrobenzol zur Wirkung kommende System

„Cl—NO_2—NO_2“(1,2,4)

doppelt vorhanden, wie das die Pfeile in nachstehender Formel andeuten.

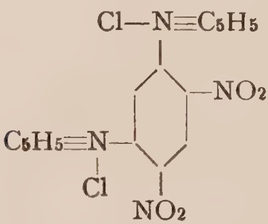
---

[1]) *Nietzki*: Ber. XXX. 1666.



In der Tat verläuft die Einwirkung von Pyridin, die unter den gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt wurde, wie die von Pyridin auf Chlordinitrobenzol, entsprechend diesem doppelten System und nicht wie die Reaktionen von *Nietzki*.

Zunächst war die Bildung einer Verbindung



zu erwarten.

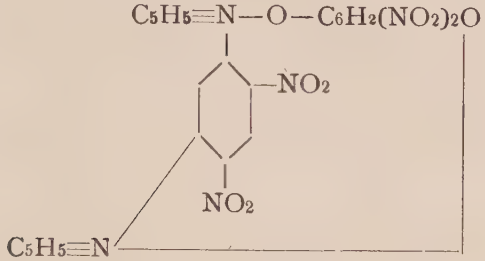
Die Reaktion verläuft so, dass ein chlorfreier neben einem chlorhaltigen Körper entsteht. Der chlorfreie Körper besitzt die Zusammensetzung

$$C_{22}H_{14}N_6O_{10}$$

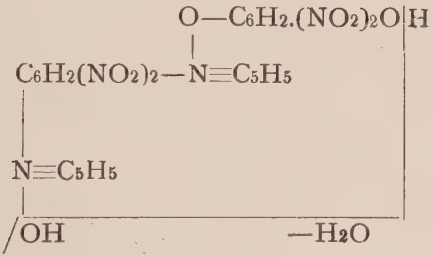
Er ist nicht den oben erwähnten *Nietzki*'schen Verbindungen ähnlich entstanden, sondern aufzufassen als ein dem Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat

$$\begin{array}{l} C_6H_3(NO_2)_2 - N.C_5H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad OC_6H_3(O_2)_2 \end{array}$$

analog gebauter Körper, wie ihn *Zincke*[1]) durch hydrolytische Spaltung aus Dinitrophenylpyridinchlorid erhielt. Dementsprechend kann man ihm voraussichtlich folgende Struktur



beilegen, oder anders geschrieben



Wie das Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat aus dem Dinitrophenylpyridinchlorid gebildet wird, so muss der obenstehende Körper aus dem entsprechenden Dinitrophenyldipyridindichlorid entstehen. Dieses ist der **chlorhaltige** Körper, der bei der Einwirkung von Pyridin auf 1,5 Chlor 2,4 Dinitrobenzol neben dem chlorfreien resultiert.

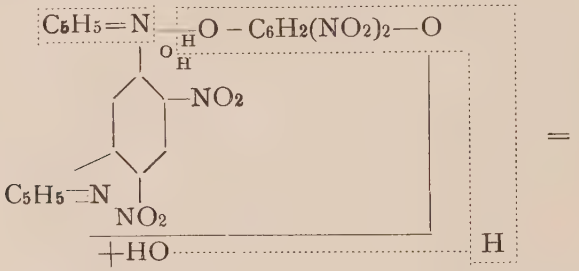
Wird die chlorhaltige Verbindung mit Pyridin erhitzt, so wird sie in die chlorfreie übergeführt.

Für die oben gegebene Konstitution des chlorfreien Körpers spricht das Verhalten zu Salzsäure. Seine salz-

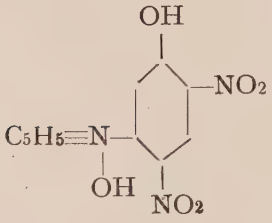
---

[1]) *Zincke*: Ann. 333, 302.

saure Lösung liefert mit Natronlauge eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_8N_3O_6$. Hierbei entwickelt sich starker Pyridingeruch; daneben entstehen Dinitroresorcin bezw. die Natriumverbindung und der Körper $C_{11}H_9N_3O_6$. Die Trennung ist mittelst Eisessig leicht zu bewerkstelligen, aus welchem letztere Verbindung in schönen roten Kristallen anschiesst. Den Vorgang der Spaltung kann folgende Gleichung veranschaulichen:

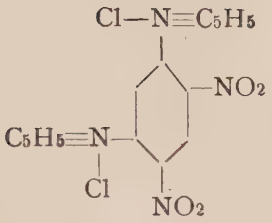


$$C_5H_5N + C_6H_2(NO_2)_2.(OH)_2$$



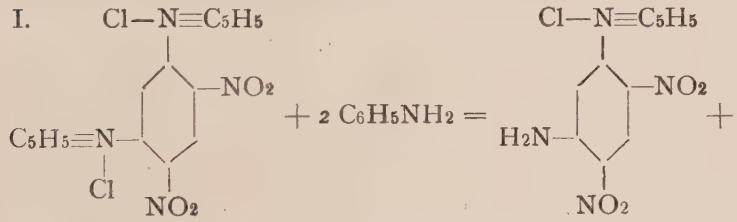
Es war nun zu erwägen, ob diese rote Verbindung $C_{11}H_9N_3O_6$ nicht etwa eine Verbindung von Dintroresorcin mit Pyridin vorstellt: $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2.C_5H_5N$. Ich stellte diese Verbindung dar; sie ist dem äusseren Habitus und ihren Eigenschaften nach völlig verschieden von dem roten Körper.

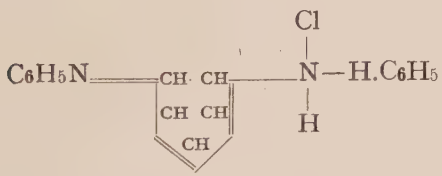
Der chlorhaltige Körper, der bei der Behandlung von 1,5 Dichlor-, 2,4 Dinitrobenzol mit Pyridin entsteht, ist ein Dinitrophenyldipyridindichlorid



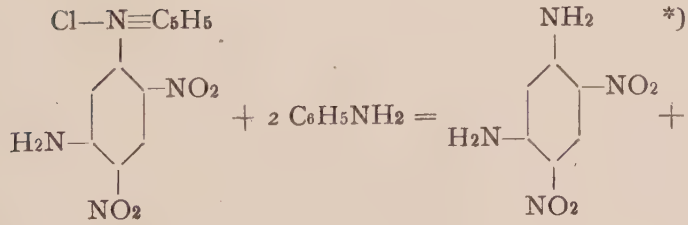
Seine Struktur geht aus seinem Verhalten zu Anilin hervor, mit welchem es analog reagiert wie das Dinitrophenylpyridinchlorid. Letzteres gibt bei der Einwirkung von Anilin das rote Dianilid und Dinitranilin [1]). Wendet man meinen chlorhaltigen Körper an, so erhält man neben dem *Zincke*'schen Dianilid Dinitrophenylendiamin. Der Reaktionsverlauf ist demnach folgendermassen erklärlich:

I.



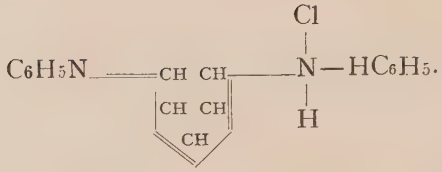


II.

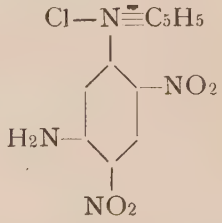


[1]) S. pag. 1.

*) Schluss der Formel nächste Seite.



Das Zwischenprodukt



konnte nicht isoliert werden, weil die Reaktion sofort zum Dianilid weiterschreitet.

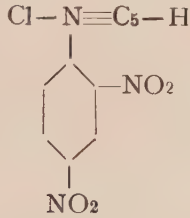
Der Unterschied dieser Reaktion und der von Dinitrophenylpyridinchlorid mit Anilin besteht darin, dass sich im letzten Falle Dinitroanilin, in unsrem dagegen entsprechend der zweiten „$C_5H_5{\equiv}N{-}Cl$“ Gruppe Dinitrometaphenylendiamin bilden muss. Es ist dies dasselbe Diamin, das durch direkte Einwirkung von Ammoniak auf 1,5 Chlor 2,4 Dinitrobenzol erhalten wird.

Wie mit Anilin reagiert das Dinitrophenyldipyridindichlorid auch mit Benzidin, Benzidinmetadisulfosäure und einigen Leukobasen.

Experimenteller Teil.

I.

Darstellung von Dinitrophenylpyridinchlorid



nach der Angabe von *Zincke*[1]) aus Pyridin und 1 Chlor 2,4 Dinitrobenzol.

Kondensation von Dinitrophenylpyridinchlorid mit Benzidin.

Reitzenstein[2]) führte diese Kondensation aus, indem er die heissen alkoholischen Lösungen dieser beiden Körper aufeinander einwirken liess. Beim Zusammengiessen der Lösungen tritt sofort eine tiefrote Färbung mit grünem Reflex auf und Ausscheidung eines moosgrünen Körpers. Dieser Körper wurde abgesaugt und dann mehrmals mit Aceton behandelt; es resultiert ein grüner Körper, für den

[1]) *Zincke:* Ann. 333; 296.

[2]) *Reitzenstein:* Journ. f. pr. Ch. 68. 261.

Reitzenstein den Schmelzpunkt 179°–180° fand, während das von mir erhaltene Produkt den Schmelzpunkt 159°–160° aufwies.

I. 0,0938 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 9,8 ccm N.
II. 0,2012 g „ „ 0,0611 g AgCl.

Berechnet für: $C_{29}H_{27}N_4Cl$	Gefunden:
N = 12,00%	11,99%
Cl = 7,61%	7,54%

Nimmt man an, dass die Kondensation wie beim Anilin verläuft, so lässt sich die Reaktion folgendermassen ausdrücken:

$$C_6H_3(NO_2)_2N.C_5H_5Cl + 2\begin{matrix}C_6H_4-NH_2\\ |\\ C_6H_4-NH_2\end{matrix} =$$

$$C_{29}H_{27}N_4Cl + C_6H_3NH_2.(NO_2)_2$$

salzsaures Salz — Dintranilin.

Die Analysenresultate bestätigen, wie oben ersichtlich, diesen Vorgang. Das bei der Reaktion entstandene Dinitroanilin findet sich in dem Acetonauszug und wurde als solches am Schmelzpunkt 182° erkannt.

Um zu unterscheiden, ob die Darstellung der *Zincke*schen Körper unter Umgehung der Gewinnung von Dinitrophenylpyridinchlorid möglich sei, wurden folgende Versuche angestellt.

I. Einwirkung von überschüssigem Pyridin und Chlorbinitrobenzol auf Anilin.

18,6 g Anilin (2 Moleküle) wurden in 100 g Pyridin also starkem Überschuss aufgenommen und mit der alkoholischen Lösung von 20,25 g Chlorbinitrobenzol in der Wärme versetzt. Die Lösung wird sofort rot. Sie wurde auf das halbe Volumen eingedampft und dann mit cc. Salzsäure gefällt. Man setzt solange Salzsäure hinzu, bis der Geruch

nach Pyridin verschwunden ist. Beim Fällen erhält man einen gelbroten voluminösen Niederschlag (I). Die rote Mutterlauge enthält salzsaures Pyridin. Dieses Salz wurde in Form seines Platindoppelsalzes vom Schmelzpunkt 242° nachgewiesen.

Der Niederschlag I wurde mit Wasser ausgewaschen. Er löst sich vollständig in Aceton; während ein anderer Versuch ergab, dass in Aceton ein Rückstand blieb, der mit Tierkohle und absolutem Alkohol des öfteren gereinigt und umkristallisiert wurde, einen Körper vorstellte, der mit dem *Zincke*'schen aus Dinitrophenylpyridinchlorid und Anilin identisch war. Dies ergab sich:

1. durch den Schmelzpunkt von 142°—143°;
2. durch die violettrote Farbe des kristallinischen Produktes und
3. durch die Stickstoffbestimmung.

0,0857 g gaben bei 19° und 747 mm 7,35 ccm Stickstoff.

Berechnet für den *Zincke*'schen Körper	Gefunden
9,85%	9,70%.

Der durch Ausfällen mit cc. Salzsäure erhaltene Niederschlag wurde nun folgendermassen behandelt. Er wurde aus heissem absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert (Iα). Dabei bleibt ein Teil von I in Alkohol schwer löslich; dieser (Iβ) wurde aus Aceton umkristallisiert. Sowohl Iα, wie Iβ ergaben schöne rote Nadeln, die mit einem gelben Produkt versetzt sind. Beide zeigten den Schmelzpunkt 155°. Zur weiteren Reinigung wurden sie aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Sie lösen sich darin unter Zurücklassung einer geringen Menge eines gelben Körpers, der den Schmelzpunkt 173° hatte und mit Kalilauge die Dinitranilinreaktion, nämlich intensive Rotfärbung ergab.

Iα und Iβ wurden zur weiteren Reinigung dann nochmals aus Alkohol, resp. Aceton umkristallisiert.

Schmelzpunkt von Iα 153°.
Schmelzpunkt von Iβ 155°.

Beide Körper bilden schöne zentimeterlange, rote Nadeln.

N-Bestimmung von Iα:

I. 0,2025 g gaben bei 20° und 761,5 mm 27,9 ccm Stickstoff.
Gefunden N = 15,90%.

II. 0,1596 g gaben bei 20° und 750 mm 23,7 ccm Stickstoff.
Gefunden N = 16,29%.

N-Bestimmung von Iβ:

0,2328 g gaben bei 20° und 761,5 mm 31,85 ccm Stickstoff.
Gefunden N = 15,75%.

Sowohl Schmelzpunkt, wie Stickstoffbestimmung ergaben damit die Identität von Iα und Iβ und zeigen, dass sie den *Willgerodt*'schen Körper

$$C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)$$

vorstellen, dessen Schmelzpunkt bei 155—156° liegt, und dessen Stickstoffgehalt 16,20% beträgt. Eine weitere Stütze für die Annahme ist Folgendes: Löst man Iα und Iβ in Alkohol, resp. Aceton und fällt mit Wasser aus, so ergeben beide Körper ein orangefarbiges, amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 156°.

Stickstoffbestimmung des aus Iα erhaltenen Körpers.
0,1353 g gaben bei 20° und 749 mm 19,10 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
N = 15,97%	16,20%.

Stickstoffbestimmung des aus Iβ erhaltenen Produktes.
0,1056 g gaben bei 17° und 750 mm 14,85 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
16,14%	16,20%.

Also haben wir hier nur eine andere Modifikation des *Willgerodt*'schen Körpers. Dass ich zwei Körper, nämlich Iα und Iβ erhielt, ist wohl darauf zurückzuführen, dass eben nur ein Teil des *Willgerodt*'schen Körpers sich in heissem Alkohol löst; aber auch dieser gelöste Teil fällt sofort beim Erkalten aus. Die vom *Willgerodt*'schen Körper freien alkoholischen, resp. acetonischen Filtrate von Iα und Iβ wurden nun mit Wasser versetzt. Es fiel ein gelber Körper aus, der zunächst den Schmelzpunkt 169° besass. Durch Umkristallisieren mit Äther erhielt ich einen rein gelben Körper vom Schmelzpunkt 180°.

Stickstoffbestimmung:

0,1129 g gaben bei 17° und 750 mm 21,85 ccm Stickstoff.

Gefunden N = 22,37%.

Dieser Körper stimmt also mit Dinitroanilin überein, das einen Schmelzpunkt von 181—183° und einen Stickstoffgehalt von 22,65% besitzt. Bei der Reaktion werden also gebildet:

1. das *Willgerodt*'sche Anilinprodukt

$$C_6H_3(NO_2)_2C_6H_5NH$$

2. das *Zincke*'sche Dianilid

$$C_6H_5N{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-\underset{HCl}{\overset{H}{N}}.C_6H_5$$

3. das Dinitroanilin

$$C_6H_3(NO_2)_2NH_2.$$

II. Der analoge Versuch wurde mit Benzidin angestellt. Auch hier verlief die Reaktion nicht eindeutig. Wurde Benzidin[1]) (2 Moleküle) in überschüssigem Pyridin gelöst, und die rötliche Lösung mit der berechneten Menge (1 Molekül) Chlorbinitrobenzol in alkoholischer Lösung versetzt, so tritt sofort Farbenumschlag nach Rot ein. Bei längerem Kochen findet Abscheidung eines breiigen Körpers statt.

[1]) Siehe *Reitzenstein*: Journ. f. pr. Ch. 68, pag. 261.

Es wurde dann mit cc. Salzsäure versetzt, bis kein Pyridingeruch mehr wahrnehmbar war. Es fiel ein gelbgrün, teilweise auch schwarz gefärbter Körper (I) aus. Er wurde abfiltriert, mit Wasser abgewaschen, im wässrigen Filtrat entstand ein gelber Niederschlag (Iα), er wurde filtriert, in Aceton gelöst; das Aceton verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und darin mit Tierkohle gekocht. Beim Filtrieren der alkoholischen Lösung in Wasser schied sich ein gelber Körper aus, der als Dinitranilin vom Schmelzpunkt 182° diagnostiziert wurde. Körper I wurde mit Aceton ausgewaschen, um das noch vorhandene Dinitranilin zu entfernen. Der Rückstand enthält die grüne Benzidinverbindung, die durch Einwirkung von Benzidin auf Dinitrophenylpyridinchlorid entsteht. Die Stickstoffbestimmung, die annähernd stimmt (der Körper ist durch den ebenfalls bei der Reaktion entstandenen *Willgerodt*schen Körper

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH.C_6H_3(NO_2)_2 \end{array}$$

verunreinigt) ergab folgendes Resultat:

0,2455 g gaben bei 22° und 749 mm 28,35 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
12,00%	12,97%.

Im Filtrat von (Iα) wird durch cc. Salzsäure salzsaures Benzidin gefällt (nachgewiesen mit Hilfe der blauen Chromverbindung) ausserdem bildet sich noch salzsaures Pyridin.

Versuch mit Anilin.

2 Moleküle Anilin und 1 Molekül 1 Chlor 2,4 Dinitrobenzol, das in absolutem Alkohol gelöst war, wurden mit einem Molekül, Pyridin zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Reaktion verlief

in diesem Falle vollständig eindeutig, indem nur das *Willgerodt*'sche Anilinprodukt $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)_2$ vom Schmelzpunkt 156° entstand.

Versuch mit Benzidin.

2 Moleküle Benzidin wurden in überschüssigem Pyridin gelöst und die rötliche Lösung mit einem Molekül festen Chlorbinitrobenzol versetzt. Sofort tritt Rotbraunfärbung ein unter heftigem Aufkochen. Die ganze Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einem festen Brei, den Pyridinzusatz wieder in Lösung bringt. Die Lösung wird fast bis zur Trocknis eingedampft und dann längere Zeit mit Alkohol gekocht. Es bildet sich ausschliesslich das *Willgerodt*'sche Dinitrophenylbenzidin.

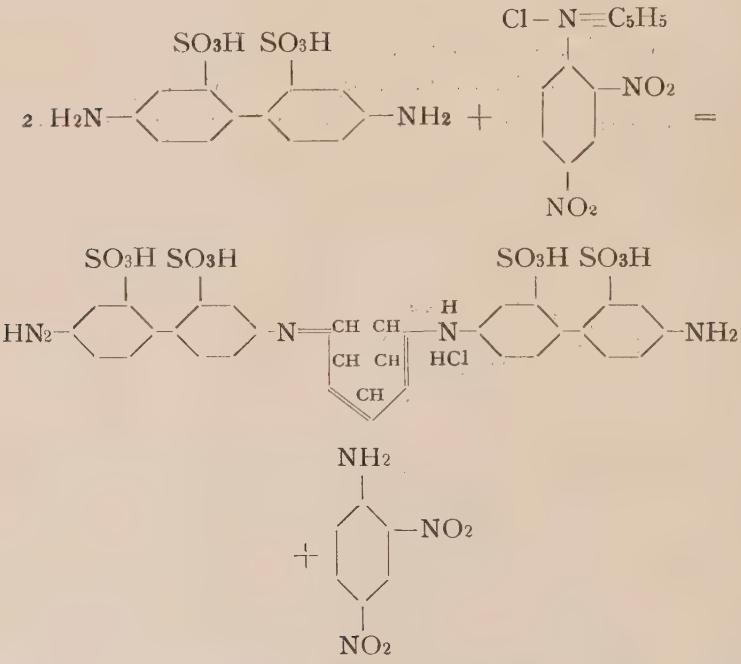
$$\begin{array}{l} C_6H_4NH.C_6H_3(NO_2)_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{array}$$

mit dem Schmelzpunkt 245°.

Kondensation von Benzidinmetadisulfosäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

6,88 g Benzidindisulfosäure (2 Moleküle) wurden in der dazu nötigen Menge Pyridin, dem die gleiche Menge Wasser zugesetzt war, in der Wärme gelöst; hierzu wurden 2,81 g Dinitrophenylpyridinchlorid (1 Molekül) in Wasser gelöst, gegeben. Die rötliche Benzidinsalzlösung nimmt sofort einen dunkleren Farbenton an und wird nach 10 Minuten dauerndem Kochen intensiv dunkelrot. Beim Erkalten scheiden sich prächtig rotglänzende Kristallblättchen ab, die der Hauptmenge nach aus Dinitranilin bestehen. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, wobei das den Dinitranilinkristallen anhaftende rote Kondensationsprodukt glatt in Lösung geht, während Dinitranilin zurückbleibt. Das von Dinitranilin freie wässerige Filtrat wird

nun mit Alkohol versetzt; es scheidet sich das intensiv rotgefärbte Kondensationsprodukt ab. Es empfiehlt sich, viel Wasser zu verwenden und dann natürlich auch mit einer grossen Alkoholmenge zu fällen, weil man sonst leicht ein schmieriges, harziges Produkt erhält. Der Reaktionsverlauf dürfte sein:



Dinitranilin wurde als solches nachgewiesen. Die Ausbeute daran, wie auch an dem Kondensationsprodukt ist nahezu quantitativ.

Die berechnete Formel ist $C_{29}H_{27}O_{12}N_4S_4Cl$.

Schmelzpunkt über 270°.

Das entstandene Kondensationsprodukt enthält, analog dem Dianilid, wie folgende Bestimmungen dartun, ein Molekül Wasser gebunden. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Substanz verwandt.

2,4161 g Substanz verloren bei 110° 0,0546 g an Gewicht.

Berechnet für 1 Molekül H_2O Verlust:	Gefunden:
2,24%	2,24%

Also Molekulargewicht (786,5+18) = 804,5

I. 0,1910 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm 11,5 ccm N.
II. 0,1891 g „ „ „ 19° „ 757 „ 11,2 „ „
III. 0,2383 g „ „ 0,2744 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{29}H_{27}N_4S_4O_{12}Cl$	Gefunden:		
	I.	II.	III.
N = 6,96%	6,90	6,85	— %
S = 15,92%	—	—	15,82%

Das wunderschöne rote Kondensationsprodukt, das sich als salzsaures Salz mit saurer Reaktion in Wasser löst, färbt weder Wolle, noch gebeizte Baumwolle; auch der Versuch mir der Natriumverbindung zu färben, war resultatlos.

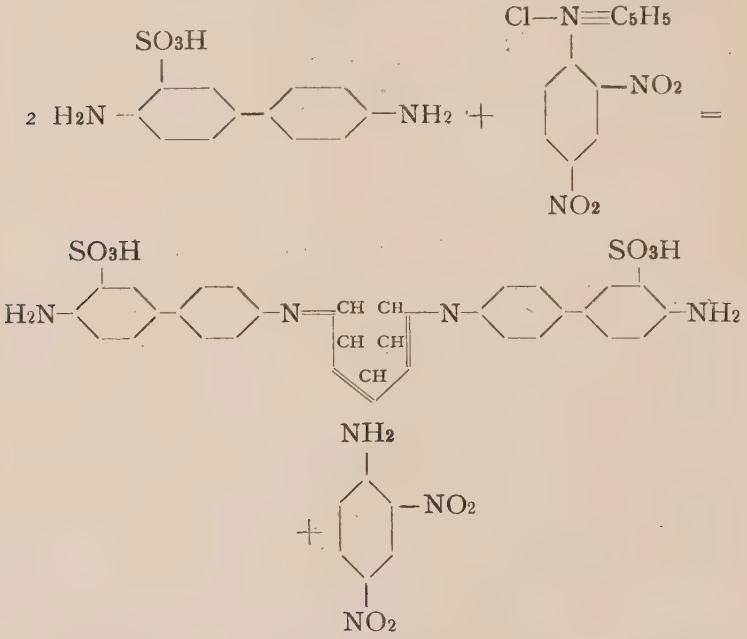
Kondensation von Benzidinmonosulfosäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

5,28 g (2 Moleküle) Benzidinmonosulfosäure wurden in Pyridin und Wasser gelöst; die schwärzliche Lösung wurde hierauf in der Wärme mit 2,81 g (1 Molekül) Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol versetzt. Die Lösung wird sofort dunkelrot mit grünem Reflex, also ganz wie bei dem Benzidin selbst. Nach zehn Minuten dauerndem Kochen lässt man erkalten; es scheidet sich ein Niederschlag ab, der filtriert und mit Aceton ausgewaschen wurde. Dabei hinterbleibt auf dem Filter ein grünes Kondensationsprodukt, während das bei der Reaktion gebildete Dinitranilin in Lösung geht. Es wurde aus der acetonischen Lösung mit Wasser ausgefällt und an seinem Schmelzpunkt von 182° erkannt.

Das gereinigte Kondensationsprodukt bildet einen grünen Körper vom Schmelzpunkt 245°—255°.

Es ist unlöslich, oder doch wenigstens äusserst schwer in fast den meisten Lösungsmitteln; dagegen leicht als Sulfosäure in Natronlauge.

Die Reaktion dürfte folgendermassen verlaufen sein:



0,1620 g gaben bei 24° und 749 mm 13,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{29}H_{27}N_4S_2O_6Cl$	Gefunden:
N = 8,93%	9,12%

Kondensation von Pyrrol mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Versetzt man die alkoholische Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid (2,81 g = 1 Molekül) mit 2 Molekülen (1,34 g) Pyrrol, so nimmt die Lösung zunächst eine rötliche Färbung an; nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade 2–3h, wobei man am besten mit Rückflusskühler arbeitet, geht die Flüssigkeit von Rot über Braun

nach Grün über unter Abscheidung eines kristallisierten Körpers von glänzend schwarzer Farbe. Behandelt man diese Körper mit Aceton, so geht Dinitranilin in Lösung, das wie früher nachgewiesen wurde. Das entstandene Kondensationsprodukt ist unlöslich in Wasser, äusserst schwierig in Alkohol, Äther, Essigsäure und den meisten Lösungsmitteln.

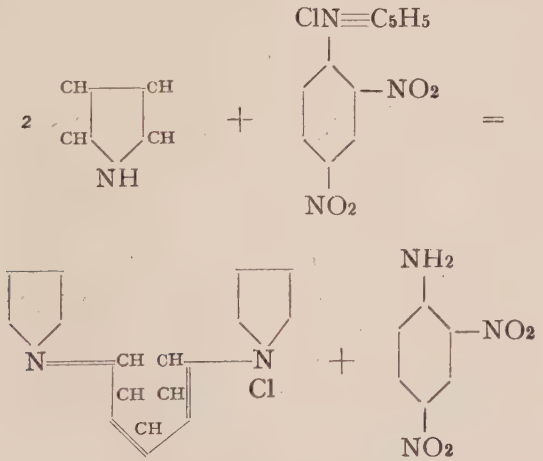
Schmelzpunkt liegt über 300°.

Stickstoffbestimmung:

0,1368 g gaben bei 20° und 750 mm 15.4 ccm Stickstoff.

Berechnet (nach untenstehender Formel)	Gefunden:
12,05%	12,77%.

Es lässt sich hier schwer eine Gleichung aufstellen; denn wenn, wie in den anderen Fällen, 2 Moleküle Pyrrol in Reaktion treten, so sind 2 H Atome zu wenig vorhanden.



Gail[1]) liess ebenfalls auf ein sekundäres Amin, und zwar auf Monomethylanilin, Dinitrophenylpyridinchlorid einwirken; doch ergab auch hier die Analyse kein befriedigen-

[1]) Diss. Marburg 1899, pag. 42.

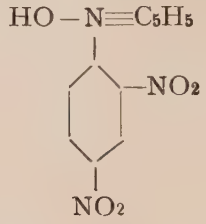
des Resultat. Die Analyse des Platindoppelsalzes stimmte für die Formel $(C_{19}H_{21}N_2Cl)_2PtCl_4$. Aber bei dieser Formel ist nicht ersichtlich, wie das Chloratom gebunden ist, indem wie in unserem Falle 2 H Atome zu wenig vorhanden sind.

Folgende Kondensationsversuche ergaben negative Resultate mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

1. Harnstoff. 2. Benzamid. 3. Acetamid. 4. Urethan. 5. Phtalimid. 6. Succinimid. 7. Anthranilsäure.

Auf diese Verbindungen ist, trotz ihrer Amidogruppen, das Dinitrophenylpyridinchlorid ohne Wirkung.

Beim Zusammengiessen der heissen absoluten alkoholischen Lösungen von Dinitrophenylpyridinchlorid mit Natriumformanilid oder Quecksilberacetamid entsteht ein roter Niederschlag. Es ist dies jedoch kein Kondensationsprodukt, sondern die rote Dinitrophenylpyridinbase

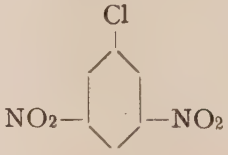


vom Schmelzpunkt 180°.

Die beiden Körper wirken hier wie freies Alkali, was wohl seine Ursache in ihrer hydrolytischen Spaltung haben mag.

Versuche dem Dinitrophenylpyridinchlorid analog gebaute Additionsprodukte herzustellen.

I. 20,4 g 1 Chlor 3,5 Dinitrobenzol



wurden in 20 g Pyridin gelöst und auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt, das verdampfende Pyridin zeitweise versetzt. Beim Verdampfen des Pyridins bleibt am Schluss das Chlorbinitrobenzol zurück mit dem Schmelzpunkt 59°.

II. 16 g 1 Chlor 2 Nitrobenzol wurden in 20 g Pyridin gelöst und ebenfalls der Wasserbadtemperatur einige Stunden ausgesetzt. Das verdampfende Pyridin wurde ersetzt. Auch hier tritt keine Reaktion ein. Beim Vertreiben des Pyridin hinterbleibt das weisse Chlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 32,5°.

Einwirkung von Pyridin auf 1,5 Di-Chlor, 2,4 Dinitrobenzol.

23,7 g Dinitrodichlorbenzol wurden in etwas mehr als der für zwei Moleküle berechneten Menge Pyridin (20 g) auf dem Wasserbade gelöst. Der Körper löst sich im Pyridin mit rötlichem Farbenton. Alsbald erstarrt die Flüssigkeit unter lebhaftem Aufkochen, das sich auch fortsetzt, wenn man den Erlenmeyer vom Wasserbade entfernt. zu einer festen gelben Masse. Es entweicht Pyridin in Strömen. Die gelbe Masse färbt sich rotbraun bis dunkelbraun; man tut gut, den Erlenmeyer vom Wasserbade zu entfernen, sobald die Flüssigkeit anfängt fest zu werden. Zum Schluss erhält man ein äusserst festes, zusammenhängendes Reaktionsprodukt. Es wurde in der Reibschale zerrieben und dann zur Entfernung des noch vorhandenen Pyridins am Rückflusskühler ausgeäthert. Das so in quantitativer Menge erhaltene Rohprodukt hat keinen fixen Schmelzpunkt. Behufs weiterer Reinigung wurde es einige Zeit mit absolutem Alkohol, dem etwas Methylalkohol zugesetzt war, am Rückflusskühler ausgekocht. Der Alkohol nimmt bald rote Farbe an, und nach etwa zweistündigem Kochen sieht man, dass der zurückbleibende ungelöste Körper gelb wird. Es wurde nun filtriert, nochmals mit Alkohol ausgekocht und dies solange fortgesetzt, bis der Alkohol ungefärbt blieb. Der ungelöste Teil wurde mit Alkohol nachgewaschen,

dann mit Äther. Es resultiert eine gelbe etwas ins Grünliche überspielende Verbindung.

Ausbeute 11 g.

Die grüngelbe Verbindung ist unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und fast in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, dagegen leicht in verdünnten Säuren, z. B. Salzsäure; auch in Alkalien, z. B. Natronlauge löst sie sich. Zum Umkristallisieren eignet sich Anilin, woraus dann die Verbindung durch Äther ausgefällt wird.

Es wurde mit cc. Schwefelsäure, sowie mit Kalk die Abwesenheit von Chlor konstatiert.

Schmelzpunkt über 300°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0,1363 g gaben bei 21° und 748,5 mm 19,2 ccm Stickstoff
II. 0,1084 g „ „ 17° „ 754 „ 14,8 „ „
III. 0,1208 g „ „ 17° „ 760 „ 16,7 „ „
IV. 0,2024 g Substanz gaben 0,3729 g Cb_2 und 0,0544 g H_2O
V. 0,2040 g „ „ 0,3760 g Cb_2 „ 0,0542 g H_2O
VI. 0,2014 g „ „ 0,3700 g Cb_2 „ 0,0555 g H_2O

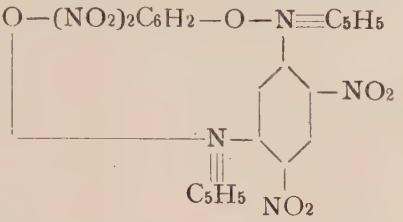
Berechnet für $C_{22}H_{14}N_6O_{10}$:

N = 16,06 %
C = 50,47 %
H = 2,87 %

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
15,86	15,76	16,05	—	—	—	%
—	—	—	50,24	50,27	50,09	%
—	—	—	2,96	2,94	3,03	%

Als Strukturformel kommt dann in Betracht:



Behandlung des in Lösung gegangenen Rohproduktes.

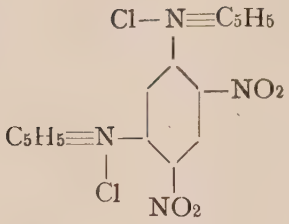
In der durch Auskochen mit Alkohol erhaltenen Lösung des Rohproduktes befindet sich das zweite bei der Einwirkung von Dinitrodichlorbenzol auf Pyridin entstandene Produkt und zwar der Körper, aus dem, wie in der Einleitung erwähnt, sich erst die gelbe Verbindung bilden kann, und das die Dinitrodichlorverbindung sein muss. Zu seiner Gewinnung schlug ich folgende Wege ein.

Aus der alkoholischen Lösung fällt man die Chlorverbindung mit viel Aceton aus. Ist die Alkohollösung zu konzentriert, so erhält man leicht ein schmieriges, harziges Produkt. Äther und sonstige Reagentien geben ebenfalls Schmieren. Die ausgefällte Kristallmasse wird nun mehrmals aus absolutem Alkohol und Tierkohle umkristallisiert. Es resultiert ein schön kristallisiertes, nahezu rein weisses Produkt.

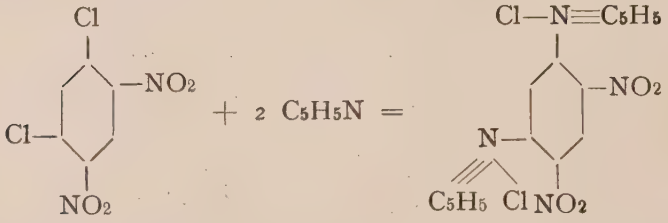
Schmelzpunkt 147—148°.

Die Untersuchung auf Chlor war positiv. Die Analysen dieses Körpers ergaben, trotz wiederholter Umkristallisation mit Ausnahme der Chlorbestimmung unbefriedigende Resultate. Aber die Reaktion dieses Körper mit Anilin, Benzidin u. s. w. zeigt trotz der gefundenen Analysenresultate, dass wirklich der Körper*):

*) Formel siehe nächste Seite.



vorliegt, und dass die Reaktion folgendermassen vor sich geht:



I. 0,2214 g Substanz gaben bei 18° u. 760 mm 23,25 ccm N.
II. 0,2326 g „ „ „ 22° „ 759 „ 25,2 „ „
III. 0,2060 g „ „ „ 18° „ 760 „ 21,5 „ „
IV. 0,2652 g „ „ 0,4374 g CO_2 u. 0,1017 g H_2O
V. 0,2514 g „ „ 0,4138 g CO_2 „ 0,0879 g H_2O
VI. 0,2084 g „ „ 0,1583 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_4Cl_2O_4$:

N = 14,18 %
C = 48,08 %
H = 3,04
Cl = 17,98

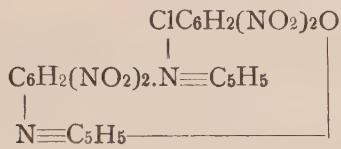
Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
12,18	12,32	12,36	—	—	—	%
—	—	—	44,98	45,20	—	%
—	—	—	4,29	3,98	—	%
—	—	—	—	—	18;14	%.

Das Dinitrophenyldipyridinchlorid bildet mit Natronlauge einen grünlichen Niederschlag, der in Säuren wie HCl, HNO_3, H_2SO_4 unlöslich ist und von ihnen braunrot gefärbt wird. Gleichwohl fällen Säuren aus der wässrigen Lösung nicht. Mit Natriumkarbonat entsteht ein grüner Niederschlag, der in Säuren löslich ist. Die Lösung nimmt dabei Rotfärbung an.

Interessant ist die Veränderung, die das Dinitrophenyldipyridinchlorid beim Kochen mit Pyridin erfährt. Es verwandelt sich dabei in die gelbe chlorfreie Verbindung.

Einwirkung von Salzsäure auf die gelbe Verbindung.



Sie wurde in Salzsäure gelöst und aufgekocht. Verdünnte Natronlauge fällt zunächst rotgelb; ist alle Salzsäure neutralisiert, so nimmt das Ganze rote Farbe an. Beim Fällen mit der Lauge ist deutlicher Pyridingeruch wahrnehmbar. Der ausgefällte Körper lässt sich aus siedendem Eisessig umkristallisieren, und man erhält ihn so in prächtig glänzenden weinroten Kriställchen vom

Schmelzpunkt 208°.

Die Analyse ergab:

I. 0,1387 g Substanz gaben bei 22° u. 759 mm 17,90 ccm N.
II. 0,0922 g „ „ „ 19° „ 752 „ 12,00 „ „
III. 0,1720 g „ „ 0,2991 g CO_2 u. 0,0480 g H_2O
IV. 0,0924 g „ „ 0,1603 g CO_2 „ 0,0263 g H_2O
V. 0,1083 g „ „ 0,1880 g CO_2 „ 0,0310 g H_2O

Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_6$:

N = 15,01 %
C = 47,31 %
H = 3,23 %.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	
14,68	14,85	—	—	—	%
—	—	47,43	47,29	47,35	%
—	—	3,13	3,16	3,20	%.

Der neuen Verbindung darf die Struktur

$$C_5H_5{\equiv}N-C_6H_2(NO_2)_2.OH$$
$$|$$
$$OH$$

zuerteilt werden (siehe Einleitung pag. 16). Um zu entscheiden, ob nicht eine Verbindung vom Dinitroresorcin mit Pyridin $C_6H_2(NO_2)(OH)_2.C_5H_5N$ vorliegt, stellte ich diese Verbindung dar. Das Dinitroresorcin bereitete ich nach den Angaben von *Benedikt* und *von Hübl*[1]). Erwärmt man es mit Pyridin und fällt mit Äther, so erhält man einen gelben Körper vom Schmelzpunkt 111°. Behandelt man die gelbe Verbindung mit verdünnter Natronlauge, so tritt scharfer Pyridingeruch auf und es bildet sich das Natriumsalz des Dinitroresorcins. In Eisessig löst sich die gelbe Verbindung leicht, ohne auszukristallisieren.

Einwirkung von Anilin auf das chlorhaltige Produkt.

10 g des Körpers wurden in Alkohol gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 20 ccm Anilin versetzt. Schon der erste Tropfen Anilin verursacht intensivste Dunkelrotfärbung. Man lässt einmal aufkochen. Ist die Lösung

[1]) *Benedikt* und *von Hübl*: Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie LXXXIII, Bd. II. Abt. pag. 1052.

konzentriert, so scheidet sich sofort ein Kristallbrei ab, wenn nicht, dann nach einigem Stehen. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Äther ausgewaschen. Dabei zeigt sich schon dem blossen Auge, dass ein Kristallgemisch vorliegt von violettschimmernden und rein gelben, gut ausgebildeten Kristallen. Aus der Mutterlauge kann man mit Äther oder Salzsäure den Rest der Reaktionsprodukte ausfällen. Der rote und der gelbe Körper wurden nun folgendermassen getrennt. Sie wurden sehr oft mit Aceton behandelt, wobei der gelbe Körper, wenn auch schwer, in Lösung geht. Zurückbleibt das rote Produkt. Es wurde aus viel siedendem Methylalkohol umkristallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 143°.

I. 0,1504 g Substanz gaben bei 13° u. 749 mm 12,40 ccm N.
II. 0,2250 g „ „ „ 12° „ 749 „ 18,60 „ „
III. 0,1552 g „ „ 0,4088 g CO_2 u. 0,0885 g H_2O
IV. 0,2196 g „ „ 0,5724 g CO_2 „ 0,1264 g H_2O
V. 0,2582 g „ „ 0,1326 g AgCl.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Cl$:

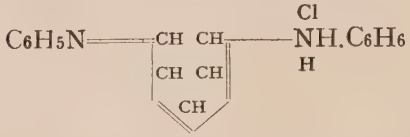
N = 9,86 %
C = 71,67 %
H = 6,03 %
Cl = 12,45 %.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	
9,61	9,68	—	—	—	%
—	—	71,82	72,10	—	%
—	—	6,34	6,39	—	%
—	—	—	—	12,70	%.

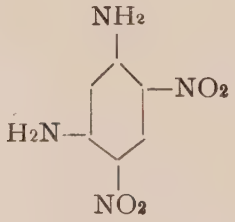
Die berechnete Formel, Schmelzpunkt, Farbe und sonstige Eigenschaften erweisen zweifellos, dass das salz-

saure Dianilid entstanden ist, das *Zincke* aus Anilin und Dinitrophenylpyridinchlorid erhielt, nämlich



Der Aceton-Auszug von dem ursprünglichen Kristallgemisch wurde mit Wasser behandelt; dabei fällt der gelbe Körper wieder aus. In besserer Ausbeute erhält man ihn, wenn man das Krystallgemisch mit Nitrobenzol kocht. Dabei geht sowohl der rote, sowie der gelbe Körper in Lösung; während aber der rote in Lösung bleibt, kristallisiert der gelbe vollständig wieder aus. Er wurde filtriert, mit Wasser nochmals ausgekocht, um doch eventuell mit auskristallisierte Teile des Dianilids in Lösung zu bringen, filtriert und auf Ton getrocknet.

Der gelbe Körper besitzt einen Schmelzpunkt über 300° und ist chlorfrei. Schwerlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin; löslich in Essigäther. Er erwies sich zufolge der untenstehenden Analyse als ein Diamido-Dinitrobenzol von der Struktur



Die Gleichung für den Reaktionsverlauf ist pag. 17 gegeben:

I. 0,1536 g Substanz gaben bei 14° u. 744 mm 37,20 ccm N.
II. 0,2304 g „ „ 0,3076 g CO_2 u. 0,0645 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_6N_4O_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 28,22 %	27,94	— %
C = 36,36 %	—	36,41 %
H = 3,03 %	—	3,11 %

Kondensation von Dinitrophenyldipyridinchlorid mit Benzidin.

Die Kondensation verläuft der von Benzidin mit Dinitrophenylpyridinchlorid ganz ähnlich. Nur wird hier an Stelle des Dinitroanilins das Dinitrophenylendiamin gebildet. Beim Zusammengiessen der heissen alkoholischen Lösungen von Benzidin (4,36 g = 4 Moleküle) mit 3,95 g = 1 Molekül. Dinitrophenyldipyridinchlorid tritt sofort eine tiefrote Lösung mit grünem Reflex auf. Es scheidet sich derselbe moosgrüne Körper vom Schmelzpunkt 160°, den Benzidin und Dinitrophenylpyridinchlorid ergeben; nämlich die Verbindung $C_{29}H_{24}N_4Cl$.

0,1399 g gaben bei 18° und 749 mm 15,05 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{27}H_{24}N_4Cl$:	Gefunden:
N = 12,00 %	N = 12,27 %.

Der moosgrüne Niederschlag wurde zur Entfernung des gebildeten Dinitrophenylendiamins öfters mit Aceton ausgezogen, das Aceton mit Wasser versetzt und der gebildete gelbe Niederschlag als Dinitrodiamidobenzol diagnostiziert.

Einwirkung von Dinitrophenyldipyridinchlorid auf Benzidinmetadisulfosäure.

13,8 g (4 Moleküle) Benzidinmetadisulfosäure wurden in Pyridin unter Wasserzusatz in der Wärme gelöst; die rötliche Lösung mit 3,95 g (1 Molekül) Dinitrophenyldipyridinchlorid in Alkohol versetzt. Sofort tritt intensivste

Rotfärbung auf unter Abscheidung eines roten Körpers. Man kocht 10 Minuten. Bei Wasserzusatz geht der rote Körper in Lösung, während sich ein gelber, der Dinitrodiamidobenzol vorstellt, abscheidet. Der rote mit Wasser in Lösung gegangene Körper ist mit dem Einwirkungsprodukt von Benzidinmetadisulfosäure auf das quaternäre Ammoniumchlorid identisch. Man erhält ihn durch Ausfällen aus der wässerigen Lösung mit Alkohol.

0,1425 g gaben bei 18° und 749 mm 8,90 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
6,96 %	7,18 %.

Schmelzpunkt über 300°.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenyldipyridindichlorid.

3,4 g (4 Moleküle) der aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in Schwefelsäure hergestellten Leukobase[1]) wurden in Alkohol gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 1 g (1 Molekül) Dinitrophenyldipyridindichlorid versetzt. Es tritt sofort intensive Rotfärbung ein. Man verdampft die alkoholische Lösung bis auf ein kleines Volumen, wobei das Dinitrophenylendiamin sich ausscheidet. Das alkoholische Filtrat wird dann zur Trockne verdampft und es resultiert das gebildete Kondensationsprodukt als ein roter Körper vom Schmelzpunkt 115°, der also mit dem aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in Schwefelsäure und dem gewöhnlichen Dinitrophenylpyridinidentisch ist.

---

[1]) *Reitzenstein* und *Runge*: Journ. f. pr. Ch. 71. 48.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol Metatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenyldipyridinchlorid.

4,1 g (4 Moleküle) der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metatoluidin in Schwefelsäure wurden bei Wasserbadtemperatur in amylalkoholischer Lösung mit 1 g (1 Molekül) Dinitrophenyldipyridindichlorid versetzt. Es tritt sofort tiefrote Färbung ein. Wurde die Lösung dann wie im vorhergehenden Falle behandelt, so wurde auch hier ein Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 113° erzielt, das mit der aus Dinitrophenylpyridinchlorid und dem Kondensationsprodukt aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und m-Toluidin (in cc. Schwefelsäure) übereinstimmt.

Zusammenfassung.

1. Benzidin und dessen Derivate folgen bei der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid dem für das Anilin dargetanen Reaktionsverlauf.

2. 1 Chlor-2 Nitrobenzol und 1 Chlor-3,5 Dinitrobenzol sind mit Pyridin unwirksam.

3. 1,5 Chlor-2,4 Dinitrobenzol gibt mit Pyridin Dinitrophenyldipyridindichlorid, das auf sein Verhalten zu Anilin, Benzidin, Benzidindisulfosäure, sowie auf einige Leukobasen geprüft wurde. Es entstehen hierbei merkwürdigerweise die gleichen Verbindungen, wie wenn Dinitrophenylpyridinchlorid allein angewendet wurde. Daneben wird noch ein zweiter chlorfreier Körper gebildet, der dem Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat analog gebaut ist.

II.

In dem Dinitrophenylpyridinchlorid hat man ein vortreffliches Hilfsmittel, zwei Moleküle eines Aminokörpers zu verkuppeln. Die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Amine wie Ortho- Meta- Paratoluidin ist bereits von *Zincke*[1]) und seinen Schülern studiert. Wenn ich das Studium auf die mit diesen Aminen erzeugbaren Leukobasen ausdehnte, geschah es lediglich, um zu prüfen, wie bei Verkupplung zweier Leukoreste durch das Pyridinkohlenstoffgerüst

1. die Intensität der Farblösung geändert wird;

2. ob sie bei orthoständiger Methylgruppe den von *Reitzenstein* und *Runge*[2]) gefundenen Gesetzmässigkeiten, nach welchen eine Schwächung der Intensität eintritt, folgt.

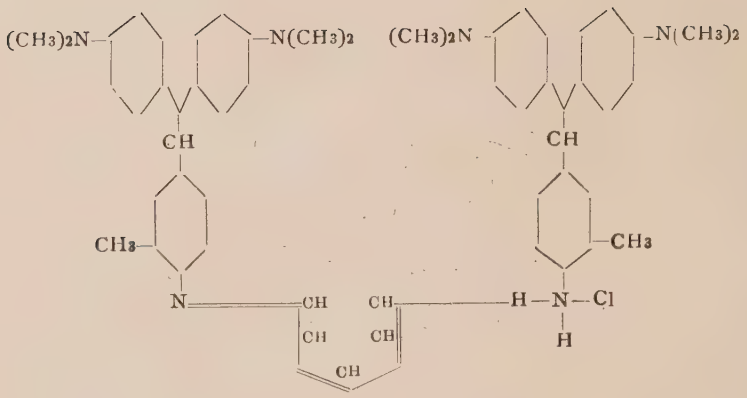
Ich versuchte zu diesem Zwecke, die aus einigen Hydrolen und Aminen erhältlichen Leukobasen mit Dinitrophenylpyridinchlorid zu kombinieren.

Nehmen wir als Beispiel die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin in Salzsäure mit dem Dinitrophenylpyridinchlorid. Es ergibt dies eine Leukobase von der Struktur

---

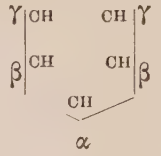
[1]) *Zincke*, Anm. 333; 314.

[2]) *Reitzenstein* und *Runge*. Journ. f. pr. Cl 71; 1.



Man durfte erwarten, dass durch den Zusammentritt zweier solch' gewuchtiger Komplexe eine Verstärkung der Intensität und Vertiefung des Farbtones eintrete. Es ist dies in der Tat der Fall. Die neuen Farbstoffe zeigen an den Ausfärbungen (bei gleichem Prozentgehalt und insbesondere bei Verwendung äquimolekularer Lösungen) deutlich die Verstärkung der Farbintensität.

Im Verlauf meiner Arbeit wollte ich noch den Einfluss konstatieren, die Chloratome, die sich in α, β oder γ-Stellung in der Brücke



befinden, auf den Farbcharakter ausüben. Die Möglichkeit, zu derartigen Verbindungen zu gelangen, war bei Anwendung von verschiedenen Chlorpyridinen gegeben. Denn bei Einführung von Chlor in den Pyridinkern bleibt noch Basizität bestehen; die Chlorpyridine sind noch mit Säuren zur Salzbildung befähigt. Aber infolge der elektronegativen

Eigenschaft des Chlors gelingt es nicht, dem Dinitrophenylpyridinchlorid entsprechende Dinitrophenyl-α oder γ Chlorpyridinchloride zu gewinnen. In beiden Fällen wurde Chlorbinitrobenzol nicht addiert. *W. Dieckmann*[1]) konstatierte vom β-Chlorpyridin, dass es mit Chlorbinitrobenzol in alkoholischer Lösung nicht in Reaktion trete. Auf dem Umwege über das von *Ince*[2]) beschriebene Dianilid des Chlordiketopentamethylens — $C_{17}H_{15}ClN_2$ und des entsprechenden Di-p-Toluidids $C_{19}H_{19}ClN_2$, in denen die Monochloride des *Zincke*'schen[3]) Dianilids und Di p-Toluidids vorliegen, werden die gesuchten Verbindungen erreichbar sein.

---

[1]) *W. Dieckmann*, Ber. XXVIII. 1650.
[2]) *Ince*, Ber. XXIII. 1478.
[3]) *Zincke*, Ann 339; 94.

Experimenteller Teil.

Verkuppelung von Leukobasen mit Hilfe des Dinitrophenylpyridinchlorids.

Der Verkuppelung wurden unterzogen die Kondensationsprodukte von

1. Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure und Schwefelsäure mit

Orthotoluidin
Metatoluidin
Paratoluidin.

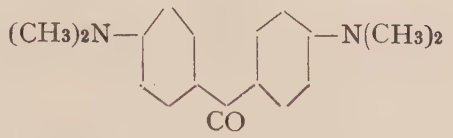
2. Tetramethyldiamidoditolylhydrol in Salzsäure und Schwefelsäure mit

Orthotoluidin
Metatoluidin
Paratoluidin

3. Dimethylanilin mit
o, m, und Paranitrobenzaldehyd
4. Dimethylmetatoluidin mit
o, m, und Paranitrobenzaldehyd.

Das Tetramethylbenzhydrol

wurde durch elektrolytische Reduktion von *Michlers* Keton (Tetramethyldiamidobenzophenon)



hergestellt.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

3 g des Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin in Salzsäure[1]) wurden in Alkohol gelöst und mit 1,17 g Dinitrophenylpyridinchlorid ebenfalls in alkoholischer Lösung in der Wärme versetzt. Es tritt sofort intensive Rotfärbung auf. Man erwärmt noch 10 Minuten auf dem Wasserbad. Sodann wird der Alkohol verdampft. Der rote Rückstand wird einigemale mit warmem Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, wobei das entstandene Kondensationsprodukt in Lösung geht. Aus der zurückbleibenden Schmiere lässt sich ziemlich mühsam das bei der Reaktion entstandene Dinitranilin gewinnen; dessen Schmelzpunkt zu 181° festgestellt wurde. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abgedampft; der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und diese Operationen öfters wiederholt. Nach Entfernen des Alkohols hinterbleibt ein rotes Pulver, das an der Luft etwas blau wird.

Es wurden natürlich auch alle möglichen anderen Reagentien zur Trennung des Dinitranilins und der entstandenen Leukobase herangezogen. Aber teils lösen sich

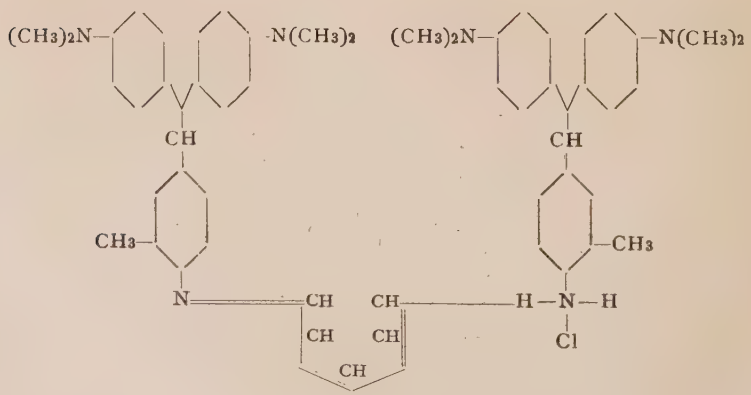
---

[1]) *Reitzenstein* und *Runge*. Journ. f. p. Ch. 71. pag. 47.

beide in den betreffenden Solventien, teils sind beide darin unlöslich. *Zincke*[1]) stellte ebenfalls Kondensationsprodukte aus Dinitrophenylpyridinchlorid und o, m, und Paratoluidin her und trennte dabei das Dinitranilin vom Kondensationsprodukt mit Hilfe von Aceton, worin sich nur das Dinitranilin lösen soll. Ich versuchte daher meine Leukobasen so darzustellen, erst Dinitrophenylpyridinchlorid mit den Toluidinen zu kombinieren, das Dinitranilin mit Aceton zu entfernen und dann erst mit dem Hydrol zu kondensieren. Aber dieser Weg brachte keine Erleichterung; denn die Kondensationsprodukte aus den Toluidinen und dem Dinitrophenylpyridinchlorid lösten sich glatt in Aceton und konnten so nicht vom Dinitranilin getrennt werden. Schmelzpunkt des roten Körpers bei 95° nicht scharf. Als Formel berechnet sich der Analyse zufolge

$$C_{53}H_{61}N_6Cl$$

Molekg. 816,5. Die Struktur muss der des Dianilids analog sein, also



[1]) *Zincke* A. 333. pag. 319 ff.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,0734 g Substanz gaben bei 24° und 751 mm 7,10 ccm N

II. 0,1876 g „ „ 0,5332 g CO_2 und 0,1278 g H_2O

III. 0,1811 g „ „ 0,0300 g AgCl.

Berechnet für: $C_{53}H_{61}N_6Cl$		Gefunden	
	I	II	III
N = 10,29 %	10,78 %	—	— %
C = 77,89 %	—	77,69	— %
H = 7,47 %	—	7,59	— %
Cl = 4,35 %	—	—	4,19 %

Bei der Oxydation mit 2 Molekülen Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung lieferte die Leukobase einen Farbstoff, der tannierte, gebeizte Baumwolle tiefdunkelblau färbte. Diese Ausfärbungen, sowie alle nachfolgenden wurden sämtlich in einer 1 % Lösung vorgenommen.

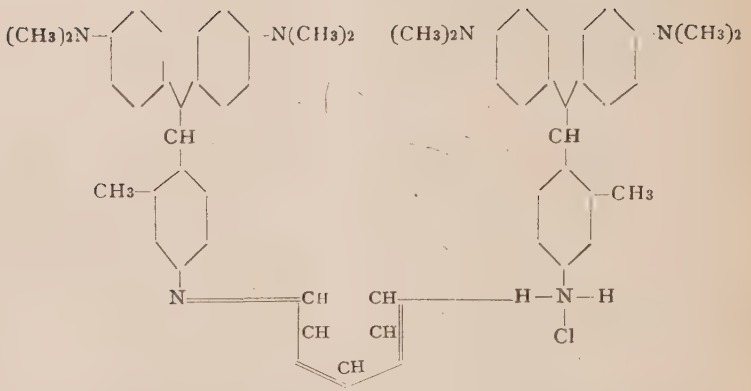
Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

3 g der Leukobase von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in Salzsäure, die nach der Vorschrift von *Reitzenstein* und *Runge*[1]) hergestellt wurde, wurden in Alkohol gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 1,17 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol versetzt.

Es tritt sofort tiefrote Färbung ein. Das Kondensationsprodukt wurde nach dem Vertreiben des Alkohols mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und ebenso gereinigt wie das vorhergehende. Es resultiert eine gelbgrüne Substanz. Schmelzpunkt bei 95° nicht scharf.

---

[1]) *Reitzenstein* und *Runge*. Journ. f. pr. Ch. 71, 48.



0,0884 g gaben bei 22° und 748 mm 8,1 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
N 10,29 %	10,29 %.

Durch Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung wurde dureh Bleisuperoxyd ein Farbstoff erhalten, der tannierte brechweinsteingebeizte Baumwolle dunkelkornblumenblau färbt.

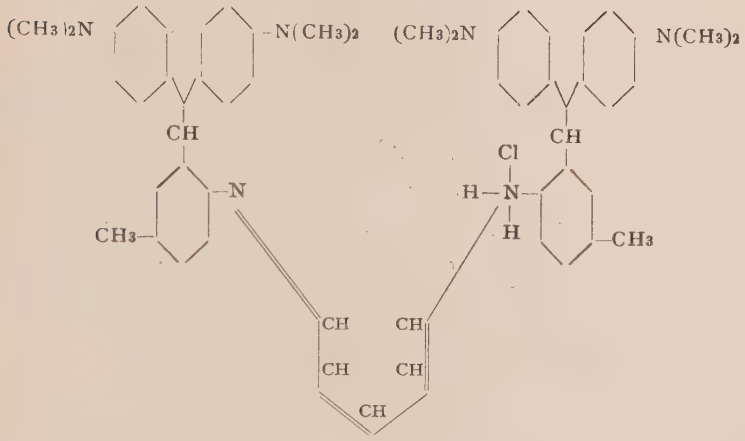
Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Zur alkoholischen Lösung von 3 g Tetramethyldiamidobenzhydrol Paratoluidin in Salzsäure, hergestellt nach *Noelting*[1]), wurde 1,17 g Dinitrophenylpyridinchlorid in alkoholischer Lösung gegeben. Beim Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten tritt rotbraune Färbung ein. Das entstandene Kondensationsprodukt wurde auf dieselbe Weise von Dinitranilin getrennt und gereinigt wie in den vorhergehenden Beispielen. Gelbbraune Leukobase.

---

[1]) *Noelting* B. 24, 3130.

Die Leukoverbindung sintert von 75° an zusammen, schmilzt bei 95° nicht scharf.



0,1016 g Substanz gaben bei 22° u. 748 mm 9,4 ccm Stickstoff

Berechnet	Gefunden
N 10,29 %	10,41 %.

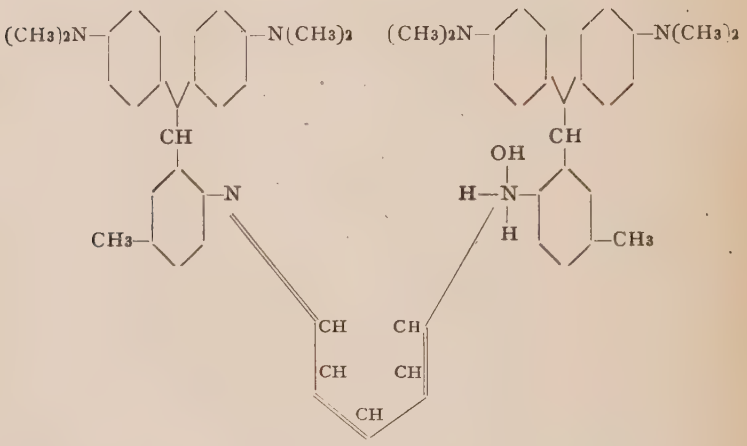
Die in essigsaurer Lösung mittels Bleisuperoxyd erfolgte Oxydation lieferte einen Farbstoff, der tannierte, brechweinsteingebeizte Baumwolle indigartig blau anfärbt.

Die Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin und Paratoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid scheint, nicht einseitig verlaufen zu sein, wie Ausgussproben auf Filtrierpapier ergaben.

Statt der salzsauren Salze kann man auch die Basen der Kondensationsprodukte herstellen. Zu diesem Zwecke fällt man ihre alkoholische Lösung mit Kalilauge. Es wurde so die Base vom Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid ge-

wonnen. Sie ergibt aus Alkohol gereinigt ein rotbraunes Pulver.

Schmelzpunkt 81°; nicht besonders scharf. Molekularg. $C_{53}H_{61}N_6.OH$. 798.



0,1288 g gaben bei 22° und 751 mm 12,4 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
N 10,52 %	10,86 %.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

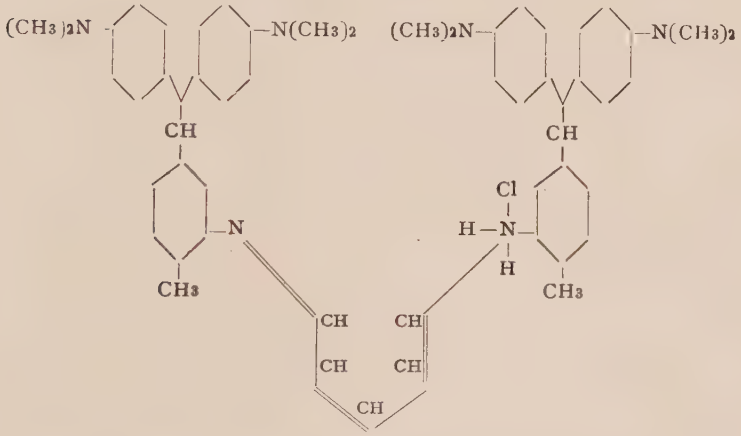
3 g der Leukobase von Tetramethyldiamidobenzhydrol Orthotoluidin in Schwefelsäure, die nach *Reitzenstein* und *Runge*[1]) gewonnen wurde, wurden in Alkohol gelöst und die blau alkoholische Lösung mit 1,17 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol bei Wasserbadtemperatur versetzt.

---

[1]) *Reitzenstein* und *Runge*. Journ. f. pr. Ch. 77, 62.

Die Farbe der Lösung geht von blau über grün nach braun. Beim Abdampfen des Alkohols bleibt ein stark fluoreszierender Rückstand. Er wurde mittels Schwefelkohlenstoff von Dinitranilin getrennt und wie früher gereinigt.

Grüngelbe Leukobase. Schmelzpunkt 78°.



0,1696 g gaben bei 23° und 751 mm 16,4 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
N 10,29 %	10,83 %

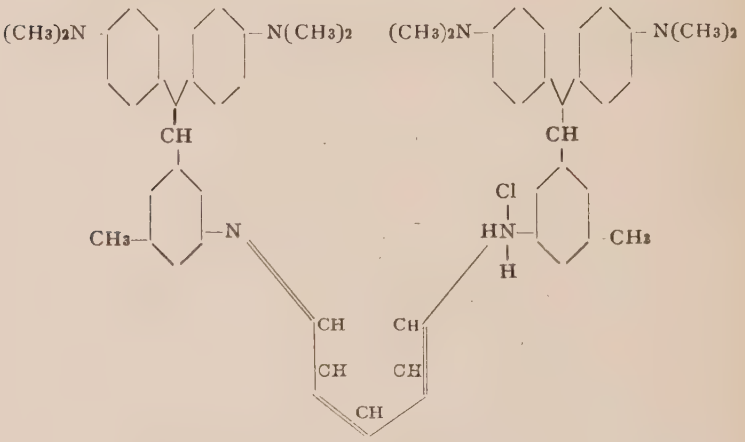
Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung ergab intensiveres Grün.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol Metatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

3 g der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in Schwefelsäure[1]) wurden in Alkohol gelöst und in der Hitze mit 1,17 g Dinitrophenylpyridin-

[1] Journ. f. pr. Ch. 71; 62.

chlorid in Alkohol versetzt. Es entsteht sogleich eine tiefrote, stark fluoreszierende Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen ein roter Körper abscheidet. Er wurde wie die vorausgegangenen Leukobasen gereinigt und schliesslich ein dunkelroter Körper erhalten. Derselbe sintert bei 102° zusammen und schmilzt bei 115°



0,1033 g gaben bei 19° und 746 mm 9,9 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,29 %	10,83 %.

Durch Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte, gebeizte Baumwolle dunkler grünblau färbt.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

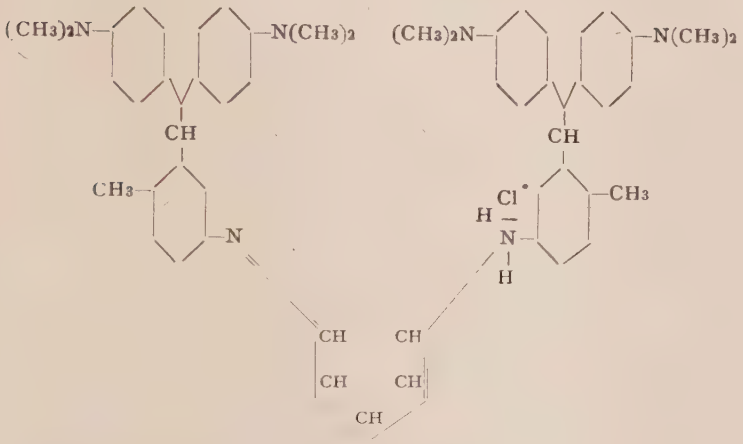
3 g der Leukobase aus dem Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parotoluidin in Schwefelsäure[1]) wurden in Alkohol

[1]) *Noelting:* B. 24. 3127.

gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 1,17 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol versetzt.

Man erhält sofort eine prächtig rote, fluoreszierende Flüssigkeit. Die neue Leukobase wurde ebenso gereinigt, wie die übrigen und bildet dann ein rotes Pulver.

Schmelzpunkt annähernd bei 130°.



0,0934 g gaben bei 23° und 751 mm 9,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,29 %	10,60 %.

Bei der Oxydation von Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung erhält man einen Farbstoff, der tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle blaustichig hellgrün färbt.

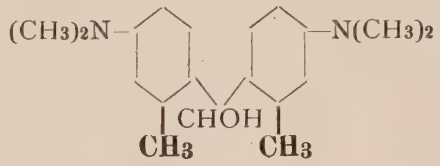
Die Schwefelsäure-Kondensationsprodukte ergaben wie bei *Reitzenstein* und *Runge*, ein Hinüberziehen des Farbtons vom Blauen in's Grünliche.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

Das Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurde durch Oxydation von Tetramethyldiamidoditolylmethan mittels

Bleisuperoxyd nach *Reitzenstein* und *Runge*[1]) gewonnen. Die von mir erhaltene Verbindung hatte einen fixen Schmelzpunkt von 152—153°.

Es kommt ihr folgende Formel zu:



Kondensation der Leukobasen aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol Orthotoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g der Leukobase von Tetramethyldiamidoditolylhydrol Orthotoluidin in Salzsäure, die entsprechend den Angaben von *Reitzenstein* und *Runge*[2]) bereitet wurde, wurde in Alkohol gelöst. Die rotbraune Lösung der Leukobase wurde auf Zusatz der alkoholischen Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid (0,73 g) braunrot. Die Leukobase wurde wie die vorhergehenden gereinigt, und man erhält eine braungelbe Substanz.

Dieselbe sintert bei 90° zusammen und schmilzt bei 115°*).

0,1268 g gaben bei 23° und 755 mm 11,00 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,63 %	9,76 %.

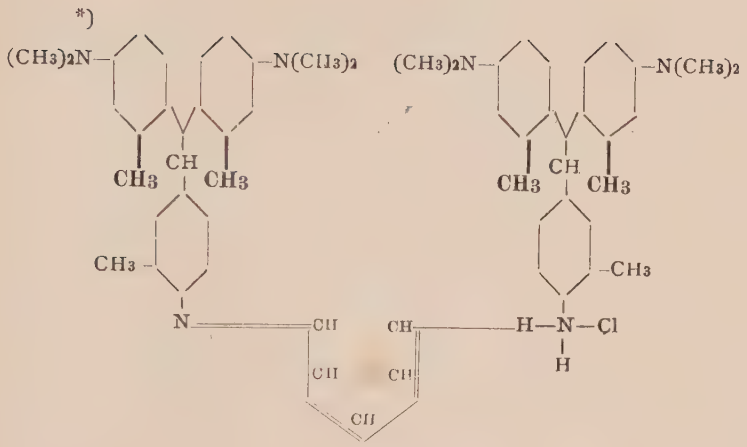
Die Leukobase lieferte bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung einen Farbstoff, welcher tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle schwach blaugrün färbte.

*) Siehe folgende Seite oben.

---

[1]) *Reitzenstein* und *Runge;* Jorn. f. pr. Ch. 71, 56.

[2]) *Reitzenstein* und *Runge*: Journ. f. pr. Ch. 71. 62.



Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol Metatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g der nach *Reitzenstein* und *Runge*[1]) hergestellten Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metatoluidin in Salzsäure wurden in Alkohol gelöst. Die braunrote Lösung wird auf Zusatz von 0,726 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol rotbraun.

Das entstandene Kondensationsprodukt wurde in derselben Weise gereinigt wie die übrigen. Es stellt eine gelbbraune Substanz vor.

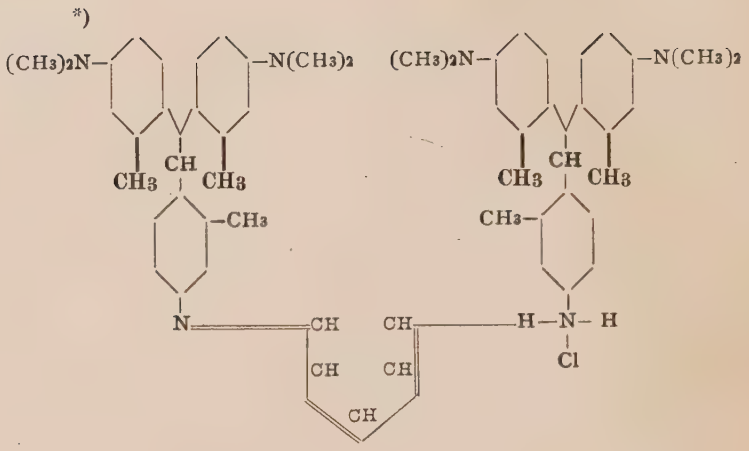
Sintert bei 90° zusammen, schmilzt bei 109°. *)

0,1881 g gaben bei 23° und 753 mm 16,00 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,63 %	9,75 %

*) Siehe folgende Seite oben.

[1]) *Reitzenstein* und *Runge*: Journ. f. pr. Ch. 71, 63.



Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung liefert einen Farbstoff, der tanniertbrechweinsteingebeizte Baumwolle schwach grün färbt.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol Paratoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

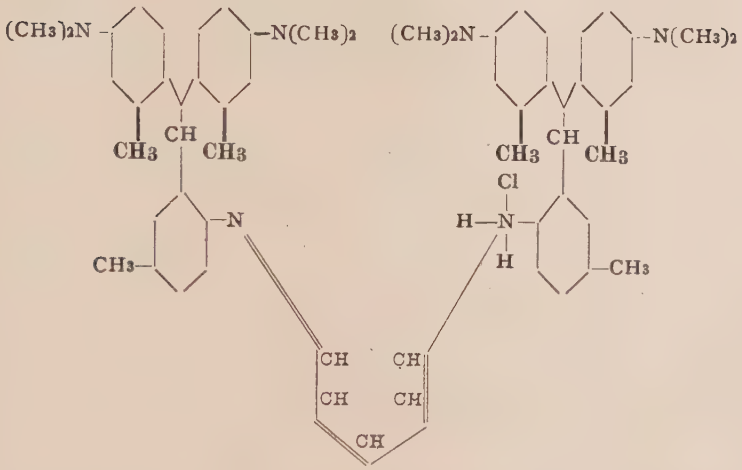
2 g der Leukobase von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paratoluidin in Salzsäure, die nach *Reitzenstein* und *Runge*[1]) hergestellt wurde, löste ich in Alkohol. Die graubraune Lösung nimmt auf Zusatz von 0,726 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol rotbraune Färbung an. Das Kondensationsprodukt wurde auf dieselbe Weise reingewonnen, wie die vorausgegangenen.

Dunkelbraunes Pulver.

---

[1]) *Reitzenstein* und *Runge* Journ. f. pr. Ch. 71, 63.

Sintert bei 90° zusammen, schmilzt bei 112°.



0,1535 g gaben bei 22° und 751 mm 13,3 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,63 %	9,74 %.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung ergab einen Farbstoff, der tanniertbrechweinsteingebeizte Baumwolle schwach grün gefärbt.

Die eben beschriebene Paraverbindung löst sich mit schön tiefgrüner Farbe in Eisessig. Dasselbe tun auch die Ortho- und Metaverbindung; aber nicht mit solch' intensiver Grünfärbung.

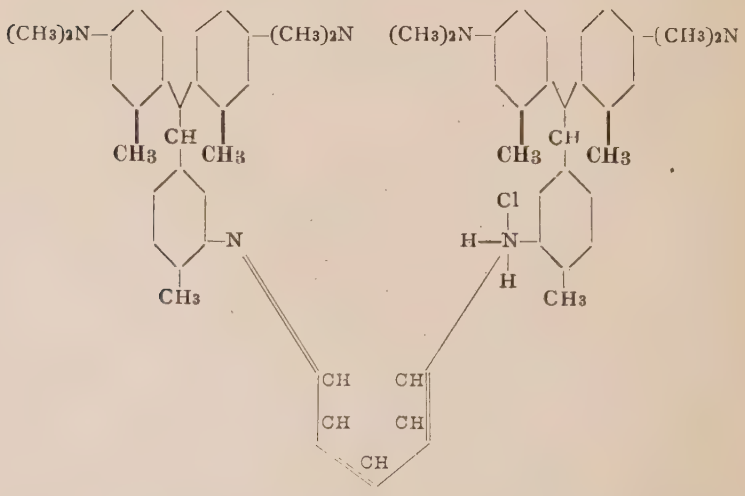
Es lässt sich leicht konstatieren, dass die Farbstoffintensität durch den Eintritt zweier Methylgruppen in Orthostellung zum Methankohlenstoff beträchtlich gelitten hat. Die gleiche Tatsache gilt von den Kondensationsprodukten in Schwefelsäure, die nun beschrieben werden.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol Orthotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g der nach den Angaben von *Reitzenstein* und *Runge*[1]) erhaltenen Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthotoluidin in Schwefelsäure wurden in einem Gemisch von Alkohol und Amylalkohol gelöst. Die braune Lösung wird bei Zusatz von 0,726 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol bei Wasserbadtemperatur braunrot. Die neugebildete Leukobase wurde wie die anderen gereinigt.

Dunkelgelbe Substanz.

Schmelzpunkt 115°, sintert von 85° an zusammen.



0,2132 g gaben bei 21° und 757 mm 18,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,63 %	9,72 %.

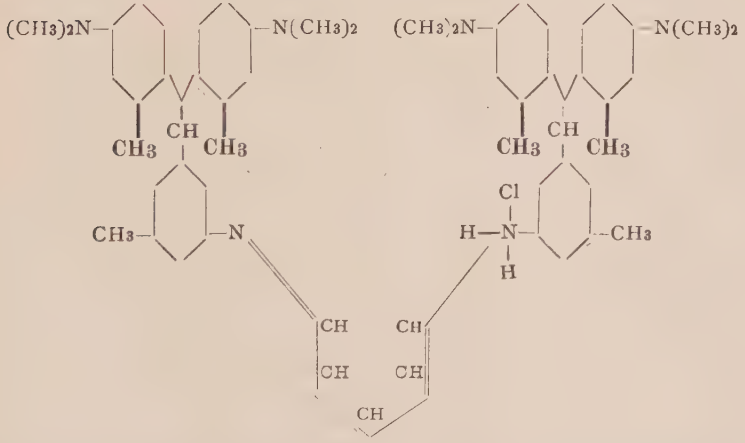
[1]) *Reitzenstein* und *Runge*: Journ. f. pr. Ch. 71. 62.

Die Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd ergab einen Farbstoff, der tanniertbrechweinsteingeheizte Baumwolle schwach hellgrün färbte.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g der graubraunen Leukobase[1]), welche die Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metatoluidin in Schwefelsäure ergibt, wurden mit 0,726 g Dinitrophenylpyridinchlorid in der Wärme kondensiert. Die braunrote amylalkoholische Lösung der Leukobase wird beim Eingiessen der Dinitrophenylpyridinlösung tiefrot. Das Kondensationsprodukt wurde wie die anderen gereinigt. Es bildet einen gelbbraunen Körper.

Schmelzpunkt 113°, sintert von 85° an zusammen.



0,1879 g gaben bei 21° und 757 mm 16,1 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,63 %	9,78 %.

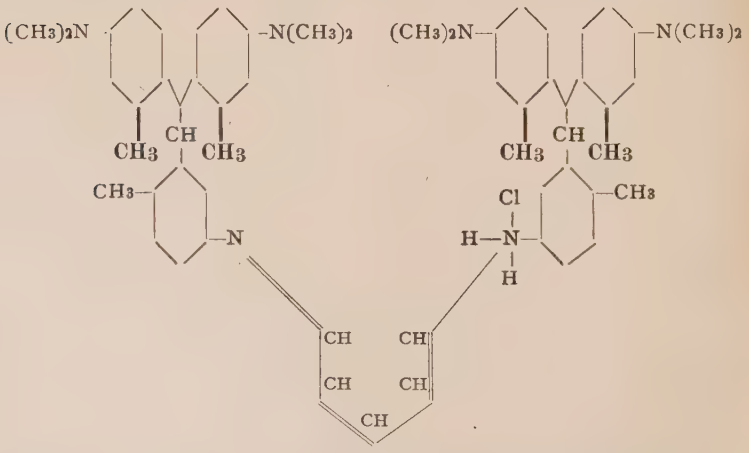
[1]) *Reitzenstein* und *Runge*: Journ. f. pr. Ch. 71, 62.

Die Leukobase, die mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydiert wurde, lieferte einen Farbstoff, der tanniert-brechweinsteingebeizte Baumwolle schwach hellgrün färbte.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paratoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase[1]) aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paratoluidin in Schwefelsäure wurden in Alkohol gelöst, und die rotbraune Lösung in der Wärme mit 0,726 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol gelöst, bei Wasserbadtemperatur versetzt; die Lösung nimmt gelbrote Farbe an. Es resultiert als gereinigtes Kondensationsprodukt eine braune Leukobase.

Schmelzpunkt 115°, sintert von 105° an zusammen.



0,1881 g gaben bei 23° und 753 mm 16,0 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,63 %	9,75 %.

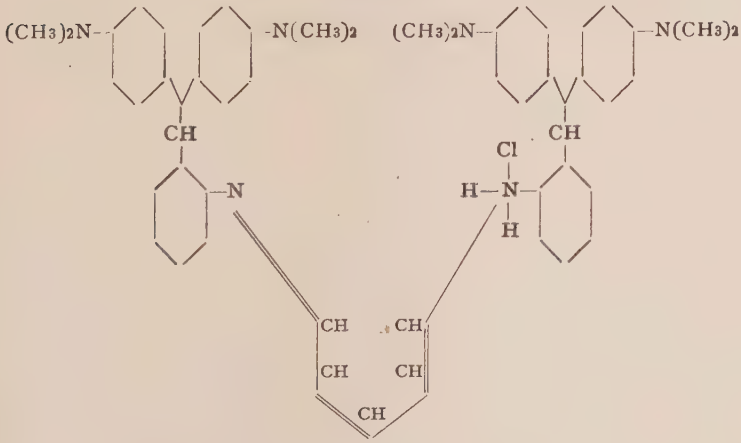
[1]) *Reitzenstein* und *Runge*: Journ. f. pr. Ch. 71. 63.

Die Oxydation in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd ergab eine Farbstofflösung, die tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle schwach hellgrün färbte.

Kondensation der Leukobase aus Dimethylanilin und Dimethylmetatoluidin und Ortho-, Meta- und Paranitrobenzaldehyd mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Zunächst stellte ich nach *O. Fischer*'s Angaben[1]) das Kondensationsprodukt von Dimethylanilin und Orthonitrobenzaldehyd dar, reduzierte die Nitroleukobase. 4 g dieser Leukobase (berechnet auf 2 Moleküle) wurden in alkoholischer Lösung mit 1,62 g Dinitrophenylpyridinchlorid (berechnet für 1 Molekül) ebenfalls in alkoholischer Lösung in der Wärme versetzt. Die violette Lösung wird auf Zusatz der Pyridinverbindung kirschrot. Nach Verdampfen des Alkohols bleibt ein fluoreszierender Rückstand. Er wurde zur Entfernung des Dinitranilins mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen; der Schwefelkohlenstoff abgetrieben, der Rückstand mit Alkohol und Tierkohle gekocht. Es resultiert ein rotes Produkt.

Schmelzpunkt 68°, sintert schon von 40° an zusammen.



[1]) *O. Fischer*: B. 15. 682; 18. 1889.

0,1268 g gaben bei 19° und 757 mm 11,85 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,65 %	10,74 %.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung ergab eine Lösung, die tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle blaustichig grün färbte.

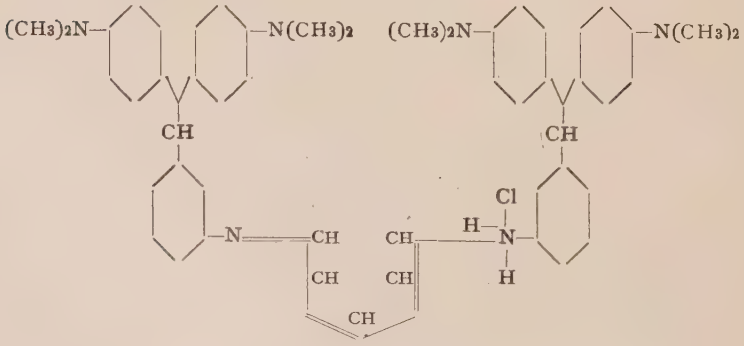
Kondensation der Leukobase aus Dimethylanilin Metanitrobenzaldehyd mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die reduzierte Leukobase aus Dimethylanilin und Metanitrobenzaldehyd wurde wie die Orthoverbindung gewonnen. Ihre blaue alkoholische Lösung gibt mit der berechneten Menge Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol bei Wasserbadtemperatur sofort eine rote Färbung, die nach und nach in grün übergeht.

Das Kondensationsprodukt wurde entsprechend den vorausgegangenen gereinigt.

Grüne Leukobase.

Schmelzpunkt 78°.



0,1531 g gaben bei 19° und 757 mm 14,30 ccm Stickstoff.

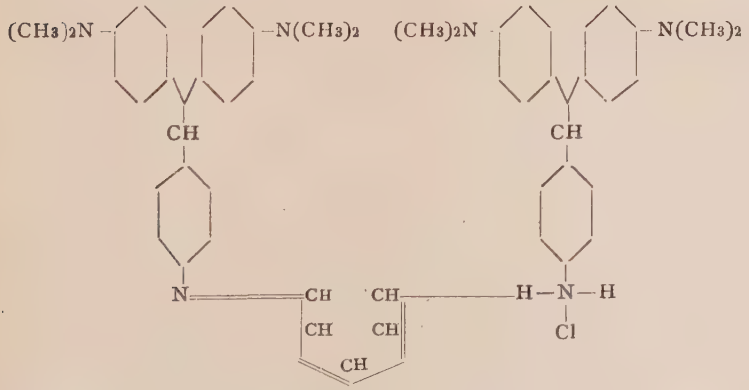
Berechnet:	Gefunden:
N 10,65 %	10,73 %.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung gibt einen Farbstoff, der tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle intensiv smaragdgrün färbt.

Kondensation der Leukobase aus Dimethylanilin Paranitrobenzaldehyd mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die reduzierte Leukobase aus Dimethylanilin und Paranitrobenzaldehyd wurde nach *O. Fischer*[1]) gewonnen. In die rötlich violette alkoholische Lösung der berechneten Menge Leukobase wurde in der Wärme die nötige Menge Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol gelöst, eingetragen; die Lösung färbt sich sofort intensiv kirschrot. Der nach dem Vertreiben des Alkohols erhaltene Rückstand wird an der Luft grünblau.

Das gereinigte Produkt bildet einen grüneu Körper. Schmelzpunkt 72°, nicht scharf.



0,1372 g gaben bei 19° und 757 mm 12,85 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,65 %	10,75 %.

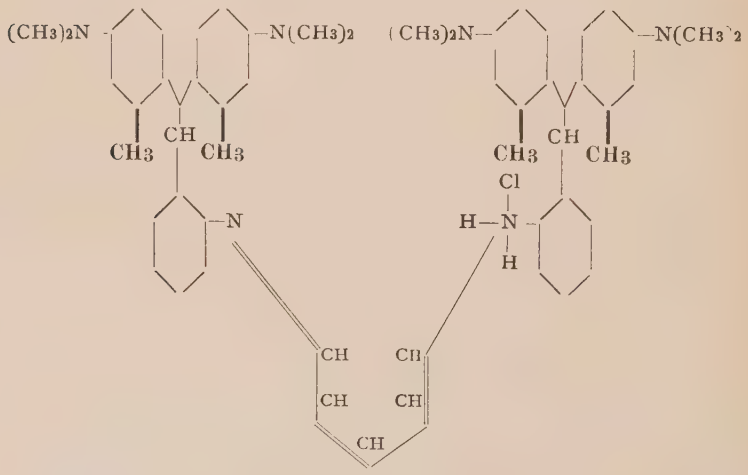
[1]) *O. Fischer:* B. 14. 2527.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung ergibt eine Farbstofflösung, die tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle dunkelblau färbt.

Kondensation der Leukobase aus Dimethylmetatoluidin Orthonitrobenzaldehyd mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Leukobase aus Dimethylmetatoluidin und Orthonitrobenzaldehyd wird nach *Fischer*'s Angaben reduziert. Ihre rotbraune alkoholische Lösung (4 g = 2 Moleküle) wird auf Zusatz von 1,49 g Dinitrophenylpyridinchlorid bei Wasserbadtemperatur ebenfalls in Alkohol gelöst, dunkelrotbraun. Die gereinigte neue Leukobase stellt einen dunkelgelbbraunen Körper dar.

Schmelzpunkt 102°.



0,1644 g gaben bei 19° und 753 mm 14,45 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,94 %	10,04 %.

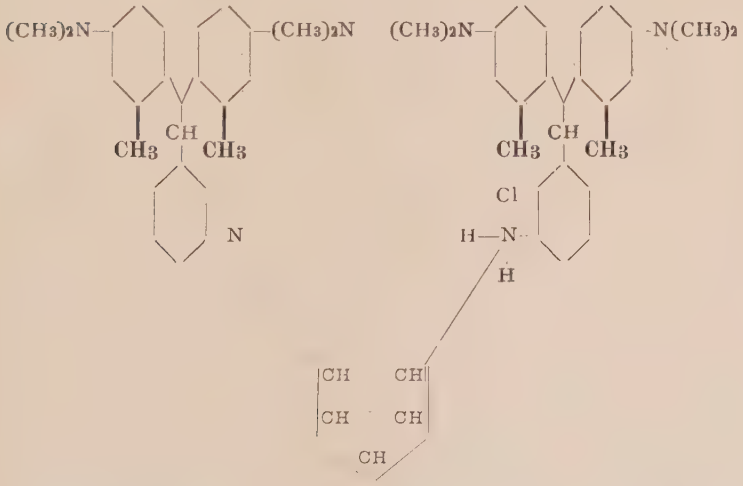
Die Oxydation mit Bleisuperoxyd ergab einen Farbstoff, der tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle schwach blaugrün färbt.

Kondensation der Leukobase aus Dimethylmetatoluidin Metanitrobenzaldehyd mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Leukobase aus Dimethylmetatolnidin und Metanitrobenzaldehyd wurde wie die anderen gewonnen und reduziert. 4 g dieser reduzierten Leukobase wurden in Alkohol gelöst und die rötliche Lösung mit der berechneten Menge Dinitrophenylpyridinchlorid bei Wasserbadtemperatur versetzt. Die Lösung wird sofort prächtig rot mit einem Stich ins Braune.

Das gereinigte Kondensationsprodukt ist ein gelbbrauner Körper.

Schmelzpunkt 82°, nicht scharf.



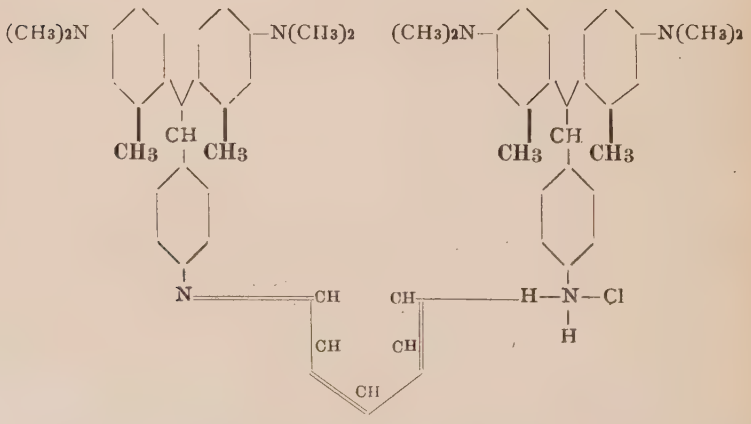
0,1421 g gaben bei 20° und 755 mm 12,50 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,94 %	10,03 %.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung ergab einen Farbstoff, der tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle gelbstichig grün färbte.

Kondensation der Leukobase aus Dimethylmetatoluidin Paranitrobenzaldehyd mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Nitroleukobase aus Dimethylmetatoluidin und Paranitrobenzaldehyd wurde wie die anderen reduziert. 4 g des Reduktionsproduktes wurden in Alkohol gelöst. Die rötliche Lösung wird auf Zusatz von 1,49 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol bei Wasserbadtemperatur sofort bordeauxrot. Nach Vertreiben des Alkohols bleibt ein roter Rückstand. Mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und gereinigt ergibt sich ein gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 78°, sintert von 60° an zusammen.



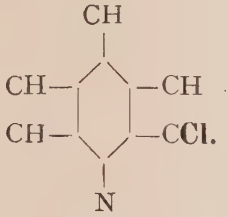
0,2427 g gaben bei 16° und 751 mm 21,20 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,94 %	N 10,03 %.

Die Oxydation mittels Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung lieferte eine Farbstofflösung, die tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle lila färbte.

Versuche zur Darstellung von im Pyridinkern chlorierter Dinitrophenylpyridinchloride.

Es wurde zunächst das α Chlorpyridin[1]) dargestellt.



In 4,25 g α Chlorpyridin wurden 8,08 g 1 Chlor 2,4 Dinitrobenzol gelöst, was mit grösster Leichtigkeit erfolgte. Die gelbe Lösung wurde nun zehn Stunden im Ölbad auf 190—200° erhitzt; dabei tritt zwar schmutzig rotbraune Färbung auf; aber es erfolgte keine Kondensation, die bei Pyridin und Chlorbinitrobenzol fast schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Dass keine Kondensation eintritt, sieht man aus Folgendem: Versetzt man die rotbraune Lösung mit Äther, so fällt zwar eine minimale Menge eines rotbraunen flockigen Körpers aus; bei Abtreibung des Äthers erhielt ich durch Destillation der Lösung bei 166° wieder α Chlorpyridin und zwar 3,5 g; bei weiterer Destillation und zwar bei 315° ging dann das Chlorbintrobenzol über; und auch hier fast die ganze angewandte Menge, nämlich 7,5 g.

Den analogen Versuch stellte ich nur noch mit γ Chlorpyridin an. Es ist anzunehmen, dass, wenn in α Stellung und, wie jetzt gezeigt, auch in γ Stellung von Chlor keine Addition von Pyridin erfolgt, auch in β Stellung Addition nicht eintreten dürfte.

---

[1]) B. 32. 1297 und *Hoerger* und *Jaeger*, Diss. 1899. Erlangen.

γ Chlorpyridin.

Es wurde als Flüssigkeit[1]) vom Siedepunkt 147—148° gewonnen. Auf 2,26 g Chlorpyridin wurde bei Wasserbadtemperatur die äquimolekulare Menge 4,04 g Chlorbinitrobenzol zur Einwirkung gebracht. Es tritt rote Lösung ein, die alsbald zu einer gelbroten Masse erstarrt. Sie wurde mit Äther ausgekocht, wobei das angewandte Chlorbinitrobenzol und zwar 3,6 g wieder in Lösung ging. Zurück blieb nur das γ Chlorpyridin, das sich unter dem Einfluss von Chlorbinitrobenzol zu dem schon von *Haitinger* und *Lieben*[2]) beschriebenen salzsaurem Salz umgelagert hatte, und das auch die von beiden Forschern beschriebene Eigenschaft besass, nämlich:

I. leichte Wasserlöslichkeit,

II. die Lösung entfärbte sich an der Luft.

Die Stickstoffbestimmung bewies des weitern das Ausbleiben jeglicher Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf γ Chlorpyridin.

0,1655 g gaben bei 19° und 754 mm 15,9 ccm Stickstoff.

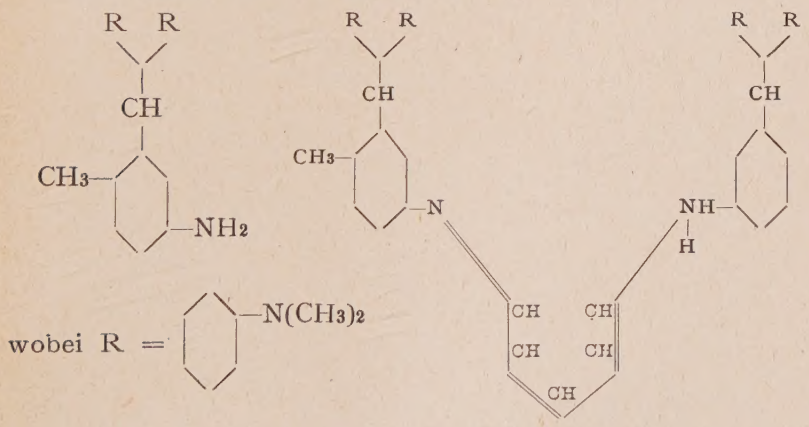
Berechnet (für ein Reaktionsprodukt):	Gefunden:
N 13,34 %	10,98 %

[1]) *Haitinger* und *Lieben:* M. 5 600.

[2]) *Haitinger* und *Lieben:* M. 5. 600 ff.

Zusammenfassung.

1. Diejenigen Farbstoffe, in denen Tetramethyldiamidobenzhydrol zur Verwendung gelangte, zeigen etwas grössere Intensität und reineren Farbton, als die von *Noelting*, *Reitzenstein* und *Runge* u. a. beschriebenen aus den einfachen Molekülen bestehenden Farbbasen.



2. Die mit Hilfe von Tetramethyldiamidoditolylhydrol gewonnenen Farbstoffe zeigen durchweg die Schwächung der Intensität, hervorgerufen durch die orthoständige CH_3 Gruppe, bezw. die verschiedenen Systeme (siehe *Reitzenstein* und *Runge*). Auch hier ist die Intensität der Farbbasen im Vergleich zu denen von *Reitzenstein* und *Runge* etwas kräftiger und die Nüancen etwas klarer.

3. Bei Verwendung von Ortho-, Meta-, Para-Amidoleukomalachitgrün zeigt sich wiederum neben der Verstärkung der Intensität eine Vertiefung der Nüance.

4. Gelangt statt des Dimethylanilins und Ortho-, Meta-, Paranitrobenzaldehyd Dimethylmetatoluidin zur Anwendung, so tritt in erster Linie eine Schwächung ein (im Vergleich zu den unmethylierten Verbindungen), in zweiter Linie mit den methylierten Verbindungen *Reitzenstein* und *Runge* verglichen, jedoch ein klarerer Farbton.

Die Verkuppelung zweier Farbstoffe durch das Kohlenstoffgerüst C—C—C—C—C hat demnach anscheinend eine Vertiefung der Nüance und einen etwas klareren Farbton zur Folge.

5. Chlorierte Pyridine reagieren mit Chlorbinitrobenzol nicht.

Lebenslauf.

Ich, Julius Rothschild, israelitischer Konfession, bin geboren am 1. Januar 1882 zu Schaafheim in Hessen als Sohn des Kaufmanns Baruch Rothschild und dessen Ehefrau Emma geb. Weis. In meinem Geburtsorte besuchte ich die Volksschule und zu Würzburg das Gymnasium und dann das Realgymnasium, welches ich im Juli 1900 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Im Winter-Semester 1900/01 bezog ich dann die Universität Würzburg, woselbst ich bis zum Sommer-Semester 1905 immatrikuliert war. Ende des Winter-Semesters 1902/03 legte ich das Verbandsexamen dahier ab. Seit Ende des Winter-Semesters 1903/04 beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Dissertationsarbeit, welche ich auf Veranlassung des Herrn Dr. *Reitzenstein* im chemischen Institut ausführte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, bezw. Praktika der Herren Professoren *Beckenkamp*, *Boveri*, *Hantzsch*, *Kraus*, *Medicus*, *Prym*, *Tafel*, *Wien*, *Wislicenus*.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.